

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

РЕФЕРАТИВНЫЙ  
ЖУРНАЛ

ХИМИЯ  
РЕФЕРАТЫ

7039-10756

\*

№ 3

1957

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР  
МОСКВА



ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ  
РЕФЕРАТИВНОГО ЖУРНАЛА

Н. В. Алексеев, В. В. Астахов, Г. Д. Афанасьев, В. Ю. Дамоников,  
А. Н. Михайлов (председатель), С. М. Никольский, К. Ф. Огородников, В. В. Покинников,  
Л. Н. Семенов, В. В. Сергеевич, С. А. Шинников (зам. председателя), Э. В. Шольский

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ . . . . .	1	Удобрения . . . . .	1
Методологии. История. Научные течения и конференция. Преподавание. Вопросы библиографии и научной документации . . . . .	1	Пестициды . . . . .	1
Новые журналы . . . . .	4	Электротехнические производств. Электроснабжение. Химические источники тока . . . . .	1
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ . . . . .	5	Керамика. Стекло. Строительные материалы . . . . .	1
Общие вопросы . . . . .	5	Общие вопросы . . . . .	1
Атомное ядро . . . . .	5	Стекло . . . . .	1
Атом . . . . .	6	Керамика . . . . .	1
Молекула. Химическая связь . . . . .	9	Вязкие материалы, бетон и другие строительные материалы . . . . .	1
Кристаллы . . . . .	25	Получение и разделение газов . . . . .	1
Жидкости и аморфные тела. Газы . . . . .	40	Подготовка воды. Сточные воды . . . . .	1
Изоотопы . . . . .	45	Переработка твердых горючих ископаемых . . . . .	1
Термодинамика. Термодинамика. Равновесие. Физико-химический анализ. Фазовые переходы . . . . .	49	Переработка природных газов и нефти. Моторное топливо. Смазки . . . . .	1
КINETIKA. Горение. Вязкость. Топохимия. Катализ . . . . .	61	Промышленный органический синтез . . . . .	1
Фотохимия. Радиационная химия. Теория фотографического процесса . . . . .	74	Промышленный синтез красителей . . . . .	1
Факторы. Теория испарения и оснований . . . . .	78	Крипение и химическая обработка текстильных материалов . . . . .	1
Электродинамика . . . . .	82	Варочные вещества. Протехнические составы. Средства химической защиты . . . . .	1
Поверхностные явления. Адсорбция. Хроматография. Ионный обмен . . . . .	88	Лесохимические вещества. Витамины. Антибиотики. Фотографические материалы . . . . .	1
Химия полимеров. Дисперсные системы . . . . .	93	Духи и парфюмерия. Эфирные масла. Парфюмерия и косметика . . . . .	1
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ . . . . .	97	Каучук натуральный и синтетический. Резина . . . . .	1
КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ . . . . .	106	Синтетические полимеры. Пластмассы . . . . .	1
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ . . . . .	115	Лаки. Краски. Эмали. Олифы. Синтетика . . . . .	1
Теоретическая и общие вопросы органической химии . . . . .	115	Лесохимические продукты. Целлюлоза и ее производные. Бумага . . . . .	1
Синтетическая органическая химия . . . . .	122	Искусственные и синтетические волокна . . . . .	1
Природные вещества и их синтетические аналоги . . . . .	192	Жиры и масла. Воски. Мыла. Моющие средства. Фотосенсибилизаторы . . . . .	1
ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ . . . . .	235	Углероды и их переработка . . . . .	1
АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ . . . . .	251	Волокна и их переработка . . . . .	1
Общие вопросы . . . . .	250	Волокна и их переработка . . . . .	1
Анализ неорганических веществ . . . . .	259	Пищевая промышленность . . . . .	1
Анализ органических веществ . . . . .	276	Кожа. Мяк. Желатина. Дубители. Технические белки . . . . .	1
ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ. ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ . . . . .	280	Прочие производства . . . . .	1
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ . . . . .	302	КОРРОЗИИ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ . . . . .	1
Общие вопросы . . . . .	302	ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ . . . . .	1
Химико-технологические вопросы ядерной техники . . . . .	302	Процессы и аппараты химической технологии . . . . .	1
Серная кислота, сера и ее соединения . . . . .	304	Контрольно-измерительные приборы. Автоматическое регулирование . . . . .	1
Азотная промышленность . . . . .	306	ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА . . . . .	1
Содовая промышленность . . . . .	307	НОВЫЕ КНИГИ, ПОСТУПИВШИЕ В РЕДАКЦИЮ . . . . .	1
Магнеральные соли. Окислы. Кислоты. Основания . . . . .	307	АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ . . . . .	1
Лигнинсодержащие материалы . . . . .	311	УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ . . . . .	1
Производство катализаторов и сорбентов . . . . .	311		

Адрес редакции: Москва Д-219, Балтийский пос., д. 42-Б



И

Рес

7039

и

Б

14

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д

Д



# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

главный редактор **В. В. Серпинский**, ученый секретарь **Е. А. Терентьева**  
руководители секторов: **Д. А. Бочвар**, **В. В. Кафаров**, **В. Л. Кретович**,  
**Д. Н. Курсанов**, **К. С. Топчиев**

Рефераты 7039—10756

№ 3

10 февраля 1957 г.

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ.  
ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

Редактор **Д. И. Тумаркин**

7039. Современное учение о химическом индивидуе и некоторые основные законы химии. Ормонт Б. Ф., Ж. неорганич. химии, 1956, I, № 7, 1457—1472  
Доклад на 3-м Всес. совещании по физ.-хим. анализу 4 июня 1955 г. Д. Т.
7040. К вопросу об определении понятия химического соединения и общей классификации химических соединений. Макаров Е. С., Ж. неорганич. химии, 1956, I, № 7, 1583—1596  
Доклад на методич. семинаре Ин-та общей и неорганич. химии АН СССР 17 марта 1953 г. и на Совещании по определению понятия хим. соединения в том же Ин-те 7 декабря 1953 г. См. также РЖХим, 1956, 11945—11947. Д. Т.
7041. Письма Сванте Аррениуса П. Н. Вальдену. Соловьев Ю. И., Вопр. истории естествозн. и техники, 1956, вып. 2, 259—263  
Приведен перевод (с немецкого) 3 писем (1912 г.). Д. Т.
7042. История изобретения трехцветной фотографии К. Ю. Драцем. Евсевичкий (Dzieje wynalazku trójbarewnej fotografii inż. Karola Juliusza Draca. Jęwsiewicki Wł.), Fotografia, 1955, 3, № 3, 4 (польск.)  
Краткая биография (и портрет) инж. К. Ю. Драца (1875—1906) и история его изобретения. S. Sommer
7043. Пятьдесят лет химии в Австралии. Каминг (Fifty years of chemistry in Australia. Cumming M. A.), Chem. Ind. and Engng, 1956, 7, № 3, 47—49 (англ.)  
Популярный очерк. Д. Т.
7044. К 130-летию Бернадского сахарного завода. Максименко Я. И., Сахарная пром-сть, 1956, № 8, 51—52
7045. Вклад китайских ученых в химию красителей. Гун Ан-юнь, Чжоу Вэй-лю, Чжан Цзи (中國化學家對於染料化學的貢獻. 郭維達, 張義), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 9, 433—437 (кит.)  
Бibl. 52 назв.
7046. Михаил Александрович Ильинский (К столетию со дня рождения). Храпковский А. И., Завод лаборатории, 1956, 22, № 9, 1139—1140
7047. Последний ассистент А. М. Бутлерова — Б. Ф. Ридца [1858—1886] и его исследования. Мусабек Ю. С., Баунов А. М., Вопр. истории естествозн. и техники, 1956, вып. 2, 264—269
7048. В. А. Бородовский и его работы по радиоактивности. Зайцева Л. Л., Вопр. истории естествозн. и техники, 1956, вып. 2, 124—137  
В. А. Бородовский (1878—1914) — один из первых русских радиохимиков. В статье использованы архивные материалы. Д. Т.
7049. Фитотомия, биохимия и фармация. К 100-летию со дня рождения Александра Чирха. Фольман (Phytotomie, Biochemie und Pharmazie. Zum 100. Geburtstag Alexander Tschirchs. Follmann Gerhard), Orion, 1956, II, № 19—20, 783—785 (нем.)
7050. Йозеф Мария Эдер. — (Josef Maria Eder. Pionier auf dem Gebiete der Photochemie und des Lichtbildwesens. Zum hundertsten Geburtstag.—), Bl. Technikgeschichte, 1956, № 17, 124—126 (нем.)  
См. также РЖХим, 1956, 64077. Д. Т.
7051. Столетие со дня рождения Ачесона. — (Acheson centenary. Graphite and carborundum pioneer.—), Metallurgia, 1956, 54, № 324, 183—186 (англ.)  
См. также РЖХим, 1956, 57108—57110. Д. Т.
7052. Академик Александр Павлович Орехов (К 75-летию со дня рождения). Коновалова Р. А., Рабинович М. С., Хим. наука и пром-сть, 1956, I, № 4, 469—471  
Очерк научной деятельности А. П. Орехова (1881—1939), выдающегося исследователя в области химии алкалоидов. Д. Т.
7053. Ирен Жюлио-Кюри. Шаскольская М. П., Успехи физ. наук, 1956, 59, № 4, 583—590
7054. К 75-летию со дня рождения Жака д'Анса. Шормюллер (Jean M. D'Ans 75 Jahre alt. Schormüller J.), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 7, 641—642 (нем.)  
Ж. д'Анс — проф. общей и технич. химии Технического ун-та Берлина-Шарлоттенбург. Д. Т.
7055. Петр Петрович Будников. Куколев Г. В., Ребиндер Н. А., Сб. науч. работ по химии и технол. силикатов. М., Промстройиздат, 1956, 3—7  
См. также РЖХим, 1956, 34903. Д. Т.
7056. Николай Алексеевич Смольянинов. — Тр. Моск. геол. развед. ин-та, 1956, 29, 5—8

К 70-летию со дня рождения и 45-летию научной и педагогич. деятельности Н. А. Смольянинова (род. 1885), зав. кафедрой минералогии и кристаллографии Московского геолого-разведочного ин-та, проф. Московского ун-та. Д. Т.

7057. К 65-летию со дня рождения профессора Карла Киндлера. К. и. Эльслегер (Prof. Dr. Karl Kindler zum 65. Geburtstag. Klie W., Oelschläger H.), Arch. Pharmazie, 1956, 289/61, № 8 (нем.)

К. Киндлер (род. 1891), директор ин-та фармацевт. химии Гамбургского ун-та. Ю. Вендельштейн

7058. Герман Степанович Жданов (К 50-летию со дня рождения). — Кристаллография, 1956, 1, № 4, 379—381

Обзор научной и педагогич. деятельности Г. С. Жданова (род. 1906) — проф. Московского ун-та, сотрудника Физ.-хим. ин-та им. Карпова, исследователя в области рентгено-структурного анализа и кристаллохимии. Д. Т.

7059. Фредерик Жюлио-Кюри. Фигуровский Н. А., Химия в школе, 1956, № 5, 3—13

7060. О научной деятельности профессора В. К. Семеченко. Шахпаронов М. И., Уч. зап. Моск. гор. пед. ин-та, 1956, 49, 3—15

К 60-летию В. К. Семеченко, проф. Московского ун-та, исследователя в области молекулярной физики, физической химии и термодинамики. Библ. 41 назв. Д. Т.

7061. К истории Института медицинской химии Высшего ветеринарного училища в Вене. Цахерль (Zur Geschichte des Medizinisch-Chemischen Institutes der Tierärztlichen Hochschule in Wien. Zacherl K. M.), Wiener tierärztl. Monatsschr., 1956, 43, № 9, 513—515 (нем.)

Краткие сведения о деятелях хим. преподавания и исследования в уч-ще с 1806 г. Д. Т.

7062. Значение и задачи экономического и научно-технического сотрудничества [социалистических стран] для химической промышленности Германской Демократической Республики. Мрохен (Die Bedeutung und die Aufgaben der wirtschaftlichen und wissenschaftlich — technischen Zusammenarbeit für die chemische Industrie der Deutschen Demokratischen Republik. Mrochen Martin), Chem. Technik, 1956, 8, № 10, 569—571 (нем.)

7063. Организация научно-исследовательской работы на фирмах Кодак и Илфорд. Мошковский Ю. Ш., Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1956, 1, № 5, 391—394

7064. Центральный электрохимический исследовательский институт в Каранкуди, Индия. Рао (The Central Electrochemical Research Institute, Karai-kudi, its genesis. Rao A. Joga), Bull. Centr. Electrochem. Res. Inst., 1954, 1, № 1, 5—7 (англ.)

Сооружение ин-та начато в 1948 г.; официальное открытие в январе 1953 г. Приведены краткие сведения об истории возникновения ин-та, его задачах, структуре и тематике. Д. Т.

7065. В гостях у химиков Франции. Петров А. Д., Шуйкин Н. И., Вестн. АН СССР, 1956, № 10, 55—60

Излагаются сведения, полученные при ознакомлении с некоторыми вузами, Ин-том нефти, предприятиями нефтеперерабатывающей пром-сти и пром-сти моющих средств. Д. Т.

7066. Шире привлекать современную теорию при разработке новых технологических процессов. Немцов М. С., Хим. пром-сть, 1956, № 6, 321—324

В порядке обсуждения отмечаются недостатки и выдвигаются предложения, касающиеся подготовки специалистов и организации технич. разработок новых процессов в области хим. технологии органич. в-в. Д. Т.

7067. Улучшить подготовку инженерно-технологов молочной промышленности. Панасенков Н., Молоч. пром-сть, 1956, № 7, 17—18

Критика учебных планов и предложения по их изменению. Д. Т.

7068. Лекционные демонстрации по курсу «Процессы и аппараты химических производств». Стабников В. Н., Вестн. высш. школы, 1956, № 10, 37—39

Рассматриваются методич. вопросы, приводится чертеж и описание прибора для демонстрации механизма процесса перегонки в колонных аппаратах с тарелками. Д. Т.

7069. Использование материалов XX съезда КПСС на уроках химии. Виравовский А. С., Химия в школе, 1956, № 5, 16—28

Методическая статья. Д. Т.

7070. Об изучении основ современной химической индустрии в средней школе. Шаповаленко С. Г. (O studiu základů současného chemického průmyslu na střední škole. Šarovalencko S. G.), Přírod. vědy škole, 1956, 6, № 7, 592—597 (чеш.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 34908. Д. Т.

7071. Ознакомление учащихся с научными принципами химического производства при проведении экскурсий. Тавлинова Г. Г., Химия в школе, 1956, № 5, 64—69

Из педагогич. опыта автора. Д. Т.

7072. Практические занятия учащихся в химической лаборатории завода. Березина Н. Ф., Попова З. В., Солодников А. И., Химия в школе, 1956, № 5, 62—63

Из педагогич. практики авторов. Д. Т.

7073. Методика ознакомления учащихся X класса с производством натрия и едкого натра. Осипов А. А., Химия в школе, 1956, № 5, 29—36

7074. О выставках для повторения отдельных разделов годового курса. Чань Ду-шэн (單元複習展覽的一點體會. 陳篤生), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 1, 52 (кит.)

Автор рекомендует устраивать выставки аппаратуры, диаграмм, моделей и т. п.; даны методич. указания. С. Ситнюк

7075. Контрольные практические работы на уроках химии. Чжан Цзюнь-сянь («實驗測驗課的初步經驗總結. 張君賢»), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 12, 742—743 (кит.)

Излагаются предварительные итоги годичного опыта проведения контрольных работ и приводятся методич. материалы к таким работам. С. Ситнюк

7076. Об изучении темы «Основные химические законы» в неполной средней школе. Лю Цзя-цзи (學習初中化學「重要的化學定律」的幾點體會. 劉家驥), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 12, 745—747 (кит.)

Методическая статья. С. Ситнюк

7077. Опытное доказательство закона Авогадро. Полосин В. С., Химия в школе, 1956, № 5, 53—56

Описаны три школьных опыта. Д. Т.

7078. О плане урока по теме «Атом» в неполной средней школе. Хуан Вэй-цин (對初中化學「原子」節幾個教案的意見. 黃蔚青), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 2, 58—59 (кит.)

Рассматриваются методич. вопросы. С. Ситнюк

7079. О наглядном показе валентности элементов. Камарадова (K znázornění mocenství prvků.

Kaňáková Marie), Přírod. vědy škole, 1956, 6, № 7, 653—654 (чеш.).

Об опыте применения моделей молекул в преподавании. См. также РЖХим, 1956, 64122. А. Байданов 7080. Химические «счеты». Стоцкий (Chemické počítadlo, Stocký K.), Přírod. vědy škole, 1956, 6, № 7, 654—656 (чеш.).

Подробно описана конструкция учебного пособия, рекомендуемого для использования при начальном изучении хим. р-ций в школе. А. Байданов 7081. Об учебных материалах и методике преподавания темы «Хлористый водород и соляная кислота» в средней школе. Си Лу-хэ (對高一化學「氯化氫、鹽酸」教材及教學的研討. 鄧祿和), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 2, 55—56 (кит.).

Методическая статья. С. Ситюк 7082. О методике преподавания и учебных материалах к теме «Бром, йод, фтор и их соединения с водородом». Си Лу-хэ (對高一化學「溴、碘、氟及其與氫的化合物」教材與教學的商討. 鄧祿和), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 2, 56—58 (кит.).

7083. О теме «Кислоты, щелочи, соли, окислы» в неполной средней школе. Ми Хуай-син (我對初中化學「酸、鹼、鹽、氧化物」這一章的科學系統性的認識. 米維典), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 12, 744—745 (кит.).

Обосновывается методич. целесообразность объединения учебного материала по щелочам, солям и окислам в одну тему. С. Ситюк 7084. План двух лекций по теме «Дисперсные системы и псевдорастворы». Юань Чжи-хао (我講「分散系和膠體溶液」中的二個談話課計劃. 袁志豪), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 12, 737—738 (кит.).

7085. Водяная баня с постоянным уровнем для учебной лаборатории. Слагл, Уэндланд (A constant level water bath for the student laboratory. Slagle James R., Wendlandt Wesley W.), J. Chem. Educ., 1956, 33, № 7, 330 (англ.).

Пополнение водой производится из двух колб—флорентийских сосудов (емк. по 1 л.). М. Селиванов 7086. Вытяжное устройство для демонстрационных опытов с вредными газами (в школьных условиях). Левашов В. И., Химия в школе, 1956, № 5, 56—57.

Описание и фото. Д. Т. 7087. Использование картонных коробок для изготовления учебных пособий. Си Лу-хэ (我怎樣利用硬紙盒製造教具. 鄧祿和), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 1, 53 (кит.).

7088. Обмен опытом по методике ведения практических занятий по химии в неполной средней школе. Чжан Цзянь-хао (初中化學實驗教學的經驗總結. 章劍皓), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 12, 753 (кит.).

Предлагаются методики опытов (закон сохранения в-ва, определение состава воды, р-ция металлов с  $\text{HNO}_3$ , получение Fe из окислов). С. Ситюк 7089. Демонстрация самовозгорания газа. Диллард (A phosphine fire flask. Dillard Clyde R.), J. Chem. Educ., 1956, 33, № 3, 137 (англ.).

Описан простой прибор для демонстрации самовозгорания  $\text{PH}_3$  на воздухе. М. Селиванов 7090. Об определении коэффициента абсорбции газа в школьных условиях. Зегер (Über die Bestimmung eines Absorptionskoeffizienten mit schulmässigen Mitteln. Seeger W.), Math. und naturwiss. Unterr., 1956, 9, № 4, 188 (нем.).

Подробное описание простого опыта. Д. Т. 7091. Весы для определения плотности газа в учебном практикуме. Уэрнер (A gas-density balance

for student use. Werner A. E.), J. Chem. Educ., 1956, 33, № 8, 393—395 (англ.).

Подробное описание и чертеж установки для определения плотности газа (аналитич. весы и аппаратура для заполнения сосудов испытуемым газом). Установка отличается прочностью, необходимой для условий учебной лаборатории и дает достаточно точные результаты при определении мол. в. газов. Ю. Вендельштейн 7092. О проведении опыта соединения серы и железа.

Бличников В. А., Химия в школе, 1956, № 5, 52—53.

Для наглядного показа экзотермичности р-ции рекомендуется вызывать ее возникновение, прикасаясь тлеющей лучиной к конической кучке смеси на куске жести. Навески железа (пылевидного) и серного цвета—точные и хорошо перемешанные в ступке. Д. Т.

7093. Влияние воды на взаимодействие алюминия и йода. Азматхулла, Висванатхан (Effect of water on the interaction of aluminum and iodine. Azmathulla Syed, Viswanathan Arcot), J. Chem. Educ., 1955, 32, № 9, 447 (англ.).

Описан демонстрационный опыт, показывающий, что следы влаги (даже соприкосновение с кристаллогидратом) вызывают бурную р-цию  $\text{Al}$  с  $\text{J}$ . М. Селиванов 7094. Приготовление активного тория. Ялужка, Юнгман (Příprava aktivního thoría. Jalůvka Jaromír, Jungmann Josef), Přírod. vědy škole, 1956, 6, № 7, 630—631 (чеш.).

Описана методика приготовления из  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  препарата  $\text{ThX}$  и демонстрация его активности. А. Байданов 7095. Дополнения к экспериментальным работам при изучении углевод. Пельтихин С. В., Соболева И. М., Химия в школе, 1956, № 5, 49—52.

Описывается ряд опытов, рекомендуемых авторами в целях лучшего усвоения материала по теме «Углеводы». Д. Т. 7096. Опыты по теории электролитической диссоциации. Медиский Х. Б., Кузнецова М. И., Химия в школе, 1956, № 5, 43—48.

Предлагается методика изучения раздела и описаны 7 серий опытов для классных и внеклассных занятий. Д. Т. 7097. Опыты по гальваническому опыту металлов. Мяеодова Т. Г., Химия в школе, 1956, № 5, 60—61.

Описаны школьные опыты анодирования  $\text{Al}$ -сплава и блестящего цинкования. Д. Т. 7098. Количественное определение активности различных катализаторов. Хомченко Г. П., Химия в школе, 1956, № 5, 58—59.

Описаны прибор и методика проведения опытов разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии положительных и отрицательных катализаторов. Опыты рекомендуются для внеклассных занятий. Д. Т. 7099. Комбинированная таблица растворимости электролитов. Кейльман А. И., Химия в школе, 1956, № 5, 71—72.

Предлагается таблица для пользования при изучении обратимости р-ций в VIII—X классах. Д. Т. 7100. Оформление тетрадей по химии. Комова Т. П., Химия в школе, 1956, № 5, 69—70.

Методические рекомендации. Д. Т. 7101. Документация по прикладной химии (The documentation of applied chemistry. Introduction. D. J. C.), J. Docum., 1956, 12, № 2, 94 (англ.).

Введение к публикации докладов, представленных на I Международном конгрессе по документации по



прикладной химии (Лондон, 22—25 ноября 1955 г.). См. реф. 7102, 7103. Д. Т.

7102. Реферативный журнал «Химия» Академии наук СССР. Серпинский В. В. (Referativny Zhurnal «Khimiya») (Abstracts Journal «Chemistry») of the Academy of Sciences of the U. S. S. R. Serpin'sky V. V.), J. Docum., 1956, 12, № 2, 100—106 (англ.)

Доклад на конгрессе (см. реф. 7101). Д. Т.

7103. Издание литературы по прикладной химии в Советском Союзе. Жаворонков Н. М. (Publication of literature on applied chemistry in the Soviet Union, Zhavoronkov N. M.), J. Docum., 1956, 12, № 2, 106—113 (англ.)

Доклад на конгрессе (см. реф. 7101). Д. Т.

7104. Новый быстрый метод информационных поисков органических соединений по структурным признакам. Оплер, Нортон (New speed to structural searches. Opler Ascher, Norton Ted R.), Chem. and Engng News, 1956, 34, № 23, 2812—2814, 2816 (англ.)

Разработан метод линейного шифрования структурных формул (СФ) органич. соединений в виде последовательности чисел. СФ рассматриваются как состоящие из структурных элементов (СЭ) (напр., бенз. кольцо,  $\text{Cl}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{OCH}_3$  и т. п. — всего 332 вида); каждый СЭ характеризуется трехзначным числом. Шифр включает указания о природе СЭ, о связях каждого СЭ с другими СЭ, о местах связи соседних СЭ. Зашифрованные СФ вводятся в быстродействующую электронную счетную машину, хранятся в ее запоминающем устройстве и впоследствии используются машиной при поисках сведений о соединениях с заданными структурными признаками. Указывается, что на машине IBM 701 (~10<sup>6</sup> элементарных операций в мин.) поисковый просмотр формул 1000 соединений выполняется за 2—15 сек. Г. Влэдуч

7105 К. Электрон в химии. Избранные труды. Писаржевский Л. В. Отв. ред. Бродский А. И. Киев, АН УССР, 1956, 191 стр., илл. Библиогр. трудов Л. В. Писаржевского по электронной химии с. 179—181. Библиогр. указатель лит. о Л. В. Писаржевском с. 182—183. Сост. Ашкинази М. С., Гликман Т. С., 10 р. 25 к.

7106 К. Общая химия. Изд. 3-е. Тимм (General chemistry. 3rd ed. Timm John Argend. New York — London, McGraw — Hill, 1956, viii, 636 pp., ill. 45 sh.) (англ.)

7107 К. Формулы и уравнения в основах химии. Тртілек, Вагнер. Перев. с чеш. (Vzorice a základoch chemie. Trtílek J., Wagner A. Z čes. Bratislava, SVTL, 1956, 182, (7) s., il., 11.40 Kčs) (словац.)

7108 К. Неорганическая химия для студентов высших педагогических училищ. Арсеньевич (Neorganska hemija za studente viših pedagoških škola. Arsenijević Stanimir. R. Beograd, «Naučna knjiga», 1955, VIII, 372 str., il.) (сербохорв.)

7109 К. Задачи и упражнения по общей химии. Изд. 3-е испр. и дополн. Глинка Н. Л. Перев. с русс. (Zadania i ćwiczenia z chemii ogólnej. Wyd. 3 popr. i uzupełn. Glinka N. Tłum. z ros. Warszawa, Państw. Wydawn. Nauk., 1956, 261, 2 nłb. s., 12. 15 zł.) (польск.)

7110 К. Практическое руководство к лабораторным занятиям по физической химии. Ч. I. Горбатова В. А., Моск. технол. ин-т мясной и молоч. пром-сти. М., 1956, 64 стр., илл.

7111 К. Руководство к практическим занятиям по физической, коллоидной и биологической химии.

Верболович П. А., Полосухина Т. Я., Макеев А. Ф., Мелехина Л. С. (Казахск. мед. ин-т). Алма-Ата, АН КазССР, 1956, 185 стр., илл.

7112 К. Химия. Учебник для VII класса заочного общеобразовательного лицей. Изд. 2-е. Богущий (Chemia. Podręcznik dla kl. 7 korespond. liceum ogólnokształc. Wyd. 2. Bogucki Anatoliusz. Warszawa, Państw. Zakł. Wydawn. Szkol., 1956, 212 s., il., 3.65 zł.) (польск.)

7113 К. Химия. Учебник для VII класса семилетней и средней школы. Шаповаленко С. Г., Ходаков Ю. В. (Химия. Мануал пентру класа 7 а школи де шепте ани ши челей мижлорий. Шаповаленко С. Г., Ходаков Ю. В. Кишинэу, «Шкоала советикэ», 1956, 126 паж., 95 коп.) (молд.)

7114 К. Химия для VIII класса восьмилетней школы. Изд. 4-е. Милич (Хемија за VIII разред осмогодишње школе. 4 изд. Милић Милеико. Београд, Нолит, 1956, 122 стр., ил.) (сербохорв.)

7115 К. Химия. Учебник для VIII—X классов. (Chemie. Lehrbuch für die VIII.—X. Klasse. Bukarest, Staatsverl. Didakt. und Pädagog. Lit., 1956, 560 S., ill., 10,30 lei) (нем.)

7116 К. Химия для школ фабрично-заводского ученичества. Кривачич (Хемија за škole učenika u privredi. Krivacic Pavao. Zagreb, «Školska knjiga», 1956, 112 str., il.) (сербохорв.)

7117 К. Органическая химия для химико-технологических отделений средних «технических училищ. Павлович (Органска хемија за хемиско-технолошких отсека средњих техничких школа. Павловић Олга. Београд, «Научна књига», 1956, VII, 226 стр., ил.) (сербохорв.)

См. также: Периодич. система 7119. Номенклатура, терминология: орг.соед. 7901, 9256; силикатная пром-сть 8948. Молек. модели 8257. История: цементы, пром-из-во 9061; витамины 2456Бх. Институты: орг. химия 7930; научук 9759; сахарная пром-сть 10197; мясная пром-сть 10410; процессы и аппараты 10571. Конференции: кристаллография 7239; физ.-хим. анализ 7468; геохимия 7864, 7865; стекло 8950; сточные воды 9145; нефтехимия 9252—9255, 9272, 9285; битумы 9325; лигнин 9993; пром-из-во фруктовых соков 10323; хлебо-техника 10606; автоматизация пром-из-ва 10651, 10652; биохимия 2229Бх, 2462Бх. Преподавание: хладотехника 10606. Уч. лит-ра: неорг. химия 7809; химия кремния и физ. химия силикатов 9100; орг. химия 7923—7925; молочное пром-из-во 10463; биохимия 3173Бх; фармакология 3354Бх. Справочная лит-ра: т-ры плавления орг. соед. 8120; текстильная химия 9602; топли-во 9234; молочная пром-сть 10465. Библиография и документация: целлюлоза и смежные вопросы 10015—10021; пищ. пром-сть 10294

## НОВЫЕ ЖУРНАЛЫ

7118. Приборы и техника эксперимента. М., АН СССР, 6 номеров в год, 72 руб. в год.

Журнал выходит с июля-августа 1956 г.; публикует: обзоры по различным областям физ. измерений; оригинальные статьи, содержащие описание принципов действия, конструкций, методов применения или анализа работы различных физ. приборов, а также методики исследования во всех областях эксперим. физики; заметки, посвященные усовершенствованию лабор. приборов и инструментов или методич. и технологич. приемов лабор. работы; информацию о выпускаемых пром-стью физ. приборах и о новых материалах, используемых в приборостроении и лабор. практике. Д. Т.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор А. В. Нейдинг

7119. Математическая форма химической периодичности. Марсон (Mathematical chemical periodicity. Marson L. M.), Nature, 1956, 177, № 4521, 1179—1180 (англ.)

Определены две функции  $L$  и  $Z$  от переменных  $n, l$  ( $0 \leq l \leq n-1$ ) и  $E$ :  $L = 1/2 [n + l + f(n+l)]^2 - E$  (1),  $Z = (C_n^{n+l+2}) + 1/2 (n + l + 1) f(n+l) - 2l^2 - E$  (2).

Автор интерпретирует  $L$  как длину периода в периодической системе,  $Z$  — как порядковый номер элемента,  $n$  и  $l$  — как главные и орбитальные квантовые числа,  $E$  — как число электронов, необходимых для заполнения соответствующей субоболочки. При  $f(n+l) = 1/2 [1 - (-1)^{n+l}]$  ур-ние (1) может быть приведено в частном случае к правилу Томкеева (Tomkeiff M. V., Nature, 1951, 167, 954), а ур-ние (2) аналогично правилу Хакала (Hakala R., J. Phys. Chem., 1952, 56, 178).

Д. Бочвар

7120. Усовершенствование метода возмущений Бриллюэна—Вигнера. Голдхаммер, Финбергер (Refinement of the Brillouin-Wigner perturbation method. Goldhammer Paul, Feenberg Eugene), Phys. Rev., 1956, 101, № 4, 1233—1234 (англ.)

Предлагается  $n$ -е приближение волновой функции стационарного состояния в методе возмущений искать в виде  $\psi^{(n)} = (1/N) \{ \psi_0 + G_1 \sum_a V_{a0} / (E - E_a) + G_2 \sum_b V_{b0} / (E - E_b) + \dots + G_n \sum_k V_{k0} / (E - E_k) \} \times \times (E - E_k) \dots (E - E_n)$ . Ранее (Wigner E. P., Math. u. naturw. Anz. ungar. Akad. Wiss., 1935, 53, 475; Brillouin L., J. Physik, 1933, 4, 1) все  $G_i$  полагались равными 1. Параметры  $G_i$  находятся минимизированием ряда для энергии, т. е. из системы ур-ний  $\partial E / \partial G_i = 0$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ , где  $E = E_0 + V_{00} + (2G_1 - G_1^2) \epsilon_2 + (G_1^2 + 2G_2 - 2G_1 G_2) \epsilon_3 + (2G_3 - G_2^2 + 2G_1 G_2 - 2G_1 G_3) \epsilon_4 + (G_2^2 + 2G_4 + 2G_1 G_3 - 2G_1 G_4 - 2G_2 G_3) \epsilon_5 + \dots + (2G_n G_{n-1} - G_n^2) \epsilon_{2n} + G_n^2 \epsilon_{2n+1}$ ,  $\epsilon_i$  — поправки к энергии в теории Вигнера—Бриллюэна:  $\epsilon_2 = \sum_a V_{a0} \times \times V_{a0} / (E - E_a)$ ,  $\epsilon_3 = \sum_{a,b} V_{a0} V_{b0} / (E - E_a) (E - E_b)$ .

Дан общий метод решения этой системы. Рассмотрено в рамках теории решение ур-ния Матё в первом и втором приближениях, решение Вигнером для  $G_i = 0$ .

А. Алмазов

7121. Расчет диффузионных процессов при переменных температурах. Илшнер (Berechnung von Diffusionsvorgängen bei veränderlicher Temperatur. Ilschner Bernhard), Arch. Eisenhüttenwesen, 1956, 27, № 5, 337—342 (нем.)

Решение диффузионного ур-ния для переменных  $t$ -р получается из решения для постоянной  $t$ -ры заменой величины  $D$  на  $\int_0^t D(t) dt$ , где  $t$  — время, а  $D$  — коэфф. диффузии.  $D$  зависит от  $t$ -ры  $T$  по ф-ле  $D(T) = D_0 \exp(-Q/RT)$ , где  $Q$  — теплота активации, а  $T$  есть функция  $t$ , определяемая законом охлаждения. Для решения конкретных примеров необходимо задать  $T(t)$ . В случае ньютоновского (экспоненциального) закона охлаждения замкнутое решение невозможно. Автор вводит приближенный закон охлаждения  $T(t) = T_0/(1+bt)$  и указывает, что по отношению к истинным кривым охлаждения он является не худшим приближением,

чем экспоненциальная функция. Получается замкнутое решение сравнительно простого вида, которое применимо к ряду практич. случаев. Диффузия при охлаждении приводит к «замораживанию» распределения растворенного в-ва в местных неоднородностях, в то время как при изотермич. диффузии кон-ция со временем непрерывно падает. Можно определить средний путь диффузии, т. е. путь, который проходят растворенные атомы до «замерзания». Дан пример расчета скорости окисления металлич. поверхности и толщины слоя окиси, получающейся при охлаждении. Показано, как можно использовать выведенные ур-ния для определения теплоты активации диффузии с помощью одного опыта при переменной  $t$ -ре. А. Лихтер

## АТОМНОЕ ЯДРО

Редактор Г. А. Соколик

7122. Ядерный спин  $\text{Am}^{241}$ . Торн (Nuclear spin of americium-241. Thorne R. P.), Nature, 1956, 178, № 4531, 484—485 (англ.)

Измерялся ядерный спин  $\text{Am}^{241}$ . Последний возбуждался в полном катоде, охлажденном жидким азотом. Из интерферометрич. данных, полученных с помощью универсального спектрографа Хильгера, скрещенного с эталонными пластинками Фабри—Перо со слоем в четверть волны, и предположения, что оболочка  $5f_{7/2}$  заполнена, можно получить значение ядерного спина  $\text{Am}^{241}$ , равный  $5/2$ , что согласуется с одночастичной моделью ядра. Г. Соколик

7123. Принципиальное рассмотрение периодической системы элементов. Связь между ядром и электронной оболочкой. Асунмаа, Лепсусе (Prinzipielle Betrachtungen im periodischen System der Elemente. Beziehungen zwischen Kern und Hülle. Asunmaa S. K., Lepsius Richard), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 7, 154 (нем.)

Представляя послесие стабильных изотопов в координатах  $U$  и  $P-U$ , где  $U$  — избыток нейтронов, а  $P$  — число протонов, авторы обнаружили сдвиг в области стабильных ядер.  $P-U$  которых равны  $4(2v+1)$ , где  $v = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ . Замечено, что  $P-U$  совпадают с суммой  $s$ - и  $p$ -электронов. Авторы считают этот факт доказательством связи между ядром и электронной оболочкой. М. III.

7124. К теории распадающегося состояния. Роллинк (Zur Theorie der zerfallenden Zustände. Rollnik Horst), Z. Phys., 1956, 145, № 5, 654—661 (нем.)

Ранее в теорию спонтанного распада Гамова (Gamow G., Z. Phys., 1928, 51, 208) был введен комплексный потенциал для описания радиоактивного состояния и его ширины. Позднее для описания радиоактивного состояния была использована  $S$ -матрица Гайзенберга, задающая фазу рассеянной волны. Чисто мнимые полюса  $S_l(k)$  соответствовали связанным состояниям, в то время как радиоактивные состояния описывались комплексным полюсом, причем действительная часть задавала положение состояния в области положительных энергий, а мнимая часть задавала ширину и время жизни состояния. В настоящей работе дается теория распада ядерного состояния для случая ядерного потенциала, равного нулю вне области  $r < a$ . Потенциал удовлетворяет условию  $\int_0^a r |V(r)| dr < \infty$ . Автор выделяет ряд полюсов  $S$ -матрицы, имеющих физ. смысл и пригодных для описания радиоактивных состояний. Г. Соколик

7125. Расчеты вероятности парной конверсии в случае 0-0-переходов ядер. Зырянова Л. Н., Крутов В. А., Изв. АН СССР, сер. физ., 1956, 20, № 3, 312—317

Изучена форма позитронных спектров конверсии для 0-0-переходов в ядрах  $O^{14}$ ,  $Ge^{72}$  и  $RaC'$  и получена ф-ла вероятности перехода. При вычислении учитывается сферич. симметрия потенциала 0-0-перехода. Потенциал  $Q$  считается отличным от нуля только в пределах ядра. Расчет проведен в релятивистском приближении.  $\psi$ -Функции электрона вычисляются с учетом конечных размеров ядра. Замечено, что учет конечных размеров ядра мало отражается на форме позитронного спектра. Вероятность 0-0-перехода задается ф-лой:  $W_{\pi} = \rho^2 [(\pi^2/144) A^{1/2} S m_0^2 / \hbar \text{ сек.}^{-1}]$ , где  $1/4 \leq \rho \leq 1/2$ ,  $\alpha = \int_1^{\Delta W} F(E_+ Z) dE_+$  ( $\Delta W$  — энергия перехода). Функция  $F(E_+ Z)$  — задает форму позитронного спектра. Г. С. Жолдик

7126. Спин-орбитальные силы и время жизни  $\beta$ -активных  $B^{12}$  и  $Li^8$ . Янкович (Les forces spin-orbite et les durées de vie de  $^{12}B$  et  $^8Li$ ). Jancovici B. G., Nuovo cimento, 1955, 1, № 5, 840—850 (франц.; рез. итал.)

Изучаются переходы  $Li^8 \rightarrow Be^8$  и  $B^{12} \rightarrow C^{12}$ . Переходы объясняются наличием смешивания мультиплетов в  $Be^8$  и  $C^{12}$ , вызванного спин-орбитальным взаимодействием. Величина спин-орбитального взаимодействия определена по эксперим. значениям времени жизни. Приведены схемы уровней  $C^{12}$  и  $Be^8$ . Резюме автора

См. также: Элементарные частицы, атомное ядро 7163, 7142—7144. Радиактивные изотопы 7393, 7400—7405, 7411, 7415, 7417

## АТОМ

Редактор Н. М. Яшин

7127. Радиационные поправки второго порядка к магнитному моменту связанного электрона. Либ (Second-order radiative corrections to the magnetic moment of a bound electron. Lieb E. H.), Philos. Mag., 1955, 46, № 374, 311—316 (англ.)

Рассчитаны радиационные поправки второго порядка к магнитному моменту валентного электрона щел. и водородоподобных атомов, обусловленные взаимодействием с электростатич. атомным полем. Расчеты проведены по методу Крöll — Поллока (Kroll N., Pollock F., Phys. Rev., 1952, 86, 876) с учетом след. диаграмм:



Потенциал выбран в виде:  $A_{\mu}^e(r) = iV(|r|)\delta_{\mu 4} - \hbar v \delta_{\mu 1}$ , соответствующем центрально-симметричному электростат. полю и осесимметрич. магнитному. Поправка к магнитному моменту  $\Delta\mu/\mu = (26/15\pi) \alpha \langle V \rangle / mc^2$  для водорода в 2 раза больше, чем для щел. атомов, причем в последних она маскируется плохо известными релятивистскими поправками. А. Зимин

7128. О точном решении уравнения Шредингера для атомов с двумя электронами. Плуvinаж (Sur la solution rigoureuse de l'équation de Schrödinger des atomes à deux électrons. Pluvinage Philippe, C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 17, 2109—2111 (франц.))

Рассмотрен метод решения ур-ния Шредингера для атомов с двумя электронами. В качестве примера рассмотрено ур-ние с тремя переменными, относящиеся к  $S$ -состоянию:  $\rho = r_{12}/(r_1 + r_2)$ ,  $\tau = (r_1 - r_2)/(r_1 + r_2)$ ,  $x = 2\varepsilon(r_1 + r_2)$ , где  $\varepsilon^2 = -E$ ;  $0 \leq \rho \leq 1$ ,  $-\rho \leq \tau \leq \rho$ ,  $0 \leq x$ . Волновая функция ищется в виде  $\psi(x, \rho, \tau) = \exp(-x/2) \varphi(x, \rho, \tau)$ . Решение полученного ур-ния (с неразделяющимися переменными) находится в виде ряда из произведений полиномов Лагерра от  $x$  на некоторые полиномы от двух переменных  $\rho$  и  $\tau$ , которые, в свою очередь, выражаются через симметричные и антисимметричные полиномы Аппеля и Кампеде — Ферри. В симметричном состоянии функция  $\varphi$  имеет вид:  $\varphi = \sum_{p=0}^{\infty} [\alpha_{0p} L_p^{(4)}(x) + x \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_{mnp} S_{mn}(\rho, \tau) L_p^{(5)}(x)]$ ; и аналогичный вид в антисимметричном состоянии. Коэфф.  $\alpha_{mnp}$  определяются из бесконечной системы линейных однородных ур-ний, следующих из исходного ур-ния. Из приведенного нулю определителя этой системы определяются собственные значения энергии. В. Батыгин

7129. Самосоогласованное поле для основной конфигурации атомов типа гелия. Цюнайтис Г. К., Кибартас В. В., Юцис А. П., Оптика и спектроскопия, 1956, № 1, 5—8

Получено решение ур-ния самосоогласованного поля для основных состояний  $H^-$ ,  $He$ ,  $Li^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  $B^{3+}$ ,  $C^{4+}$ . Приведены значения энергетич. параметров  $\epsilon_{1s, 1s}$ , интеграла  $F_0(1s, 1s)$  и энергии во всех случаях, а также радиальные функции  $H^-$ ,  $B^{3+}$ ,  $C^{4+}$ . Все вычисления выполнены с большей точностью, чем в прежних расчетах по аналогичным атомам. Л. Вайнштейн

7130. Самосоогласованное поле Фока для возбужденного атома гелия. Визбарайте Я. И., Канцеревичюс А. И., Юцис А. П., Оптика и спектроскопия, 1956, 1, № 1, 9—16

Приведены решения ур-ний самосоогласованного поля Фока для конфигураций  $1s2s$ ,  $1s2p$ ,  $1s3p$  и  $1s4p$  атома  $He$ . Рассмотрен вопрос об упрощении ур-ний Фока. Решены упрощенные ур-ния Фока для конфигураций  $1s5p$ ,  $1s6p$ ,  $1s3d$ ,  $1s4d$ ,  $1s5d$  и  $1s6d$  атома  $He$ . При помощи этих решений определены значения полной энергии. Приведены значения полной силы диполя для переходов между основной конфигурацией  $He$  и возбужденными конфигурациями, а также возбужденных конфигураций между собой. Резюме авторов

7131. Самосоогласованное поле Фока для двукратно ионизованного азота. Глембоцкий И. И., Строкине Т. Д., Юцис А. П., Lietuvos TSR mokslų akad. darbai, Tr. AN ЛитССР, 1956, B2, 11—14 (рез. лит.)

Приведены решения ур-ний самосоогласованного поля Фока для основной конфигурации двукратно ионизованного азота. При помощи этих решений определена полная энергия как в одноконфигурационном, так и в двухконфигурационном приближении. Теоретич. результаты сравнены с эксперим. данными. Резюме авторов

7132. Теоретическое определение тонкой структуры атомов типа бора. Глембоцкий И. И., Мартишюс И. Т., Болотин А. Б., Юцис А. П., Lietuvos TSR mokslų akad. darbai, Tr. AN ЛитССР, 1956, B2, 15—19 (рез. лит.)

Определено дублетное расщепление термов четырех атомов типа бора в основных конфигурациях как при помощи одноэлектронных волновых функций самосоогласованного поля Фока, так и при помощи аналитич. волновых функций. Теоретич. результаты сравнены с эксперим. данными. Резюме автора

7133. Штарквы поля ионов в плазме. Бройлс (Stark fields from ions in a plasma. Broyles A. A.), Phys. Rev., 1955, 100, № 4, 1181—1187 (англ.)



Рассчитывается вероятность  $P(\epsilon)$  величины электрич. поля  $\epsilon$  в плазме. В расчетах принимается, что свободные электроны образуют постоянное среднее поле, ионы же рассматриваются движущимися в потенциальном ящике. Потенциал складывается из электронного, кулоновского поля ионов и некоторого гармонического. Кулоновское взаимодействие разделено на дальнедействующее и короткодействующее по методу Паинса — Бома (Pines D., Bohm D., Phys. Rev., 1952, 85, 338). Дальнедействующие силы учтены точно волновым методом, короткодействующие — приближенно. Соответствующие большим полям вероятности  $P(\epsilon)$  рассчитаны с учетом ионов, обладающих наибольшими скоростями (согласно распределению Максвелла), причем на них действуют самые близкие соседние ионы.  $P(\epsilon)$  вблизи максимума определена по модели с бесконечной  $t$ -рой. А. Зимин

7134. Критические ионизационные потенциалы, полученные при помощи селектора энергий с параллельными пластинами. Хатчисон (Critical ionization potentials using a parallel-plate energy selector. Hutchison Dwight A.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 3, 628—629 (англ.)

Для определения ионизационных потенциалов был использован селектор энергий с параллельными пластинами, дающий моноэнергетич. пучок электронов. Автор считает, что ник при 41,4 в является крит. потенциалом появления  $Ar^{2+}$ , а разность между первым и вторым ионизационными потенциалами равна 27,4 в. Величина 0,24 в, вероятно, соответствует энергетич. разности  $^2P_{1/2}$  и  $^2P_{3/2}$  состояний  $Ar^{+}$ . Н. Яшин

7135. Поляризуемость  $Mg^{2+}$ , полученная из водородоподобных термов  $Mg II$ . Боккастен (Polarizability of  $Mg^{2+}$  derived from hydrogen-like terms of  $Mg II$ . Bockasten Kjell), Phys. Rev., 1956, 102, № 3, 729—730 (англ.)

Валер (Waller I., Z. Phys., 1926, 38, 635) дал поправку для водородоподобных термов непроницающих орбит, обусловленную поляризацией атомного остатка. В настоящей работе показано, что эта ф-ла дает упрощенные  $ng$  и  $nh$  серий в пределах эксперим. ошибок:  $nf$  термы даются той же ф-лой со значительно большей ошибкой. Автор относит это за счет поляризации более высокого порядка и проникновения  $f$ -орбит в электронное облако атомного остатка. Вычислена дипольная поляризуемость  $\alpha$  для  $Mg^{2+}$ . При учете поправки на квадрупольную поляризацию  $\alpha = (0,0720 \pm 0,0010) \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup>. Л. Вайнштейн

7136. Спектр дважды ионизованного марганца (Mn III). Гарсиа-Рикельме (Espectro del manganese doblemente ionizado (Mn III). García-Riquelme Olga), An. Real soc. esp. fís. y quim., 1956, A52, № 3-4, 75—84 (исп.; реэ. англ.) Исследовался спектр Mn в различных источниках света. Приведены длины волн и интенсивности  $\sim 2000$  линий Mn III в области 2214—9300 Å. Н. Яшин

7137. Спектр однократно ионизованного кальция, Ca II. Эдлен, Риеберг (The spectrum of singly ionized calcium, Ca II. Edlén Bengt, Risberg Percy), Arkiv fys., 1956, 10, № 6, 553—566 (англ.)

С помощью источника света с полым катодом и спектрографа с вогнутой решеткой (радиус 6 м, 4000 штрихов на 1 мм) подробно изучен спектр однократно ионизованного кальция в области  $\lambda$  3000—12 000 Å. Более точно по сравнению с другими работами вычислены длины волн ряда линий; отклонение от среднего всегда  $< 0,02$  Å, а для коротких длин волн  $< 0,01$  Å. Некоторые систематич. разности между старыми и новыми данными авторов этой статьи реальны и полагаются, что они обусловлены различиями в условиях

возбуждения спектра (разные источники света). Обнаружено, главным образом в ИК-области спектра, несколько новых мультиплетов. Вновь произведено вычисление относительных и абс. термовых величин (точность  $\sim 0,03$  см<sup>-1</sup>). Абс. величины термов вычислены по отношению к вновь найденной величине предела системы термов. Вычислены длины волн (для вакуума) для ряда линий в области 2209—1341 Å; эти длины волн рекомендуются в качестве стандартов в УФ-области. Серийный предел системы термов Ca II определен из  $ng$ -серии, в которой наблюдалось 5 членов. Найдено, что предел, данный Саундерсом и Ресселом, необходимо увеличить на 4,0 см<sup>-1</sup>. Энергия ионизации для Ca II равна 95751, 87 см<sup>-1</sup>. Серия  $ng$  в пределах эксперим. ошибок может быть представлена простой ф-лой Ритца. Серии  $ns$ ,  $np$  и в особенности  $nd$  показывают сильные отклонения от простой ф-лы Ритца; для этих серий найдены серийные ф-лы. Серия  $nh$  не наблюдалась, но для 5 членов ее термовые величины вычислены из  $ng$ -серии, на основе теории «непроницающих» орбит. Н. Яшин

7138. Выход резонансной флуоресценции Na в пламени. Бурс, Алкемаде, Смит (The yield of resonance fluorescence of Na in a flame. Boers A. L., Alkemade C. T. J., Smit J. A.), Physica, 1956, 22, № 4, 358—360 (англ.)

Измеряя выход флуоресценции и используя известные абс. вероятности переходов, обусловленных излучением, вычислена абсолютная вероятность перехода, вызванного столкновением. Измерения проделаны в парах Na в пропано-воздушном пламени, в которое высккивался р-р NaCl. Свет, периодически прерываемый с частотой 50 гц, от натриевой лампы фокусировался на небольшой участок этого пламени. В результате резонансная флуоресценция, вызываемая этим прерывистым излучением, образует периодич. компоненту в добавление к постоянному термич. излучению атомов Na, находящихся в пламени. Выход резонансной флуоресценции  $r$  измеряется отношением интенсивностей между интегральным рассеянным периодич. излучением и поглощенным излучением. При малых конц-ях Na в пламени измерения дали  $r = 0,040$  для  $3P-3S$  желтого дублета Na. Принимая, что вероятная величина перехода  $3P-3S$ , вызванного излучением, равна  $0,63 \cdot 10^8$  сек<sup>-1</sup>, найдено, что полная вероятность перехода  $3P-3S$  равна  $16 \cdot 10^8$  сек<sup>-1</sup>, а вероятность перехода, вызванного столкновением, равна  $15 \cdot 10^8$  сек<sup>-1</sup>. Отсюда для эффективного поперечного сечения столкновения получена величина  $24 \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup>. Н. Яшин

7139. Влияние изменения давления аргона в безэлектродном разряде на воспроизведение длины волны красной линии  $Cd^{114}$ . Батарчукова Н. Р., Дубровский Г. Б., Оптика и спектроскопия, 1956, 1, № 3, 330—333

Интерферометрическим методом исследовалось влияние давления аргона в безэлектродном ВЧ разряде на смещение и уширение красной линии (6438 Å)  $Cd^{114}$ . Показано, что при увеличении давления аргона в разрядной трубке эффективная длина волны красной линии  $Cd^{114}$  увеличивается на очень небольшую величину ( $0,001$  см<sup>-1</sup> на 1 мм рт. ст.). Приблизленно уширение красной линии составляет  $0,00024$  см<sup>-1</sup> на 1 мм рт. ст. Н. Яшин

7140. Наблюдение двух полос «сателлитов» около резонансного излучения натрия под давлением аргона до 1200 атм и ртути под давлением аргона и азота, достигающим 6000 атм. Робен, Водар (Observation de deux bandes «satellites» près des raies de résonance du potassium sous des pressions d'argon allant jusqu'à 1200 atm et du mercure sous des pressions d'argon et d'azote atteignant 6 000 atm. R o-

bin Jean, Vodar Boris), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 19, 2330—2333 (франц.)

При исследовании изменений, происходящих в резонансном излучении Na и Hg, в присутствии сжатых Ar и N, наблюдается появление двух полос «спутников» с коротковолновой стороны основного излучения. У резонансного излучения Na при давлении Ar в несколько десятков атм появляется одна полоса (7380 Å) ( $S_1$ ). Вторая полоса  $S_2$  (7670 Å) появляется при давл. 800 атм. При давл. 1000 атм одна из линий основного излучения расширяется и смещается, а полоса  $S_2$  смещается в сторону коротких длин волн. Коэфф. поглощения полос возрастает, в особенности у  $S_2$ . С увеличением плотности Ar полосы  $S_1$  и  $S_2$  смещаются в сторону коротких длин волн. У излучения 2537 Å Hg под действием N и Ar в несколько атм наблюдается одна полоса  $S_1$ , интенсивность которой при давл. 1000 атм возрастает. При давлении N 5200 атм и Ar 600 атм, получаемых в интервале  $t-p$  95—100°, появляется вторая полоса  $S_2$ , интенсивность которой возрастает с увеличением давления газа (но интенсивность  $S_1$  остается больше, чем  $S_2$ ), причем полоса  $S_2$  расположена со стороны коротких длин волн относительно полосы  $S_1$ . С возрастанием давления линия, соответствующая основному излучению, исчезает, а полосы  $S_1$  и  $S_2$  смещаются в сторону коротких длин волн. Наиболее быстро смещается полоса  $S_2$ .

А. Никитина  
7141. Влияние возбуждения остова на сверхтонкую структуру рубидия. Филиппс (Effect of core excitation on the hyperfine structure of rubidium. Phillips Melba), Phys. Rev., 1956, 103, № 2, 322—323 (англ.)

Рассматривается влияние возмущения атомного остова на величину отношения  $a_{1/2}/a_{3/2}$  для  $5P$  уровней рубидия. Задача решается в терминах радикальных интегралов, выражающих электростатич. взаимодействие конфигураций. Численные значения этих интегралов находились с помощью функций Хартри. Исследованы конфигурации: основное состояние  $(4s)^2(4p)^65p$ ; и возмущенные:  $(4s)^2(4p)^5(5p)^2$ ;  $(4s)^2(4p)^55pnp$ ;  $4s(4p)^5ns5p$ ;  $4s(5p)^6nd5p$ . Как показывают расчеты, основной вклад в рассматриваемую поправку дает недиагональный элемент  $\langle 4s | H_z | 5s \rangle$  магнитного поля в точке ядра. Этот член определяет знак поправки. Оценка величин при помощи функций с учетом экранирования дает отрицательный знак. Точные вычисления величины поправки, однако, не произведены.

А. Зимин  
7142. Сверхтонкая структура и ядерные моменты гадолиния. Спек (Hyperfine structure and nuclear moments of gadolinium. Speck David Ralph), Phys. Rev., 1956, 101, № 6, 1725—1729 (англ.)

Изучалось сверхтонкое строение спектральных линий Gd в видимой области спектра. Применялись образцы обогащенных изотопов Gd. В качестве прибора высокой разрешающей силы был использован эталон Фабри — Перо, зеркала которого были покрыты 9 слоями диэлектрич. пленок из ZnS и криолита и которые давали отражение свыше 95% при пренебрежимо малом поглощении в области 4200—5900 Å. Спектр возбуждался в модифицированной трубке Шюлера с полым катодом, охлаждаемым жидким азотом. Интерпретация сверхтонкой структуры проводилась на основании распределения интенсивностей в структуре и сравнения наблюдаемых контуров с теоретич. контурами, построенными для различных значений спина нечетных ядер. Положение четных изотопов при этом определялось в согласии с данными по изотопич. смещению, полученными при изучении естественного Gd. Во внимание принимались только диагональные компоненты (интенсивность недиагональных компонент составляла ~2% от полной интенсивности). Определено, что

$I(\text{Gd}^{157}) = I(\text{Gd}^{155}) = 3/2$ . Сверхтонкая структура нечетных изотопов показывает заметное отклонение от правила интервалов, которое приписывается влиянию квадрупольного момента. Определение магнитных и квадрупольных моментов  $\text{Gd}^{157}$  и  $\text{Gd}^{155}$  было проведено по сверхтонкой структуре линий 5015 Å ( $4f^7 5d^2 6s^2 a^{11}F_8^0 - 4f^7 5d^2 6p^2 z^{11}G_9$ ) и 5103 Å ( $a^{11}F_7^0 - z^{11}G_8$ ). Волновые функции для этих уровней вычислялись в предположении LS-связи методом, описанным ранее (Gray N. M., Wills L. A., Phys. Rev., 1931, 38, 248); принималось, что уровни не возмущены. Поскольку эксперим. данные давали положение только диагональных компонент, было проделано вычитание сверхтонкой структуры начального уровня из сверхтонкой структуры конечного уровня. Для определения величин магнитного момента  $\mu$  использовалась ф-ла Ферми — Серге — Гаудсмита. Величина 0,319 для  $(Z_a^2/n_a^3)(1 - d\sigma/dn)$  была взята из работы Брикса (Brix P., Z. Phys., 1952, 132, 579). Вычисления дали  $\mu(\text{Gd}^{157}) = -0,37$  и  $\mu(\text{Gd}^{155}) = -0,30$  ядерных магнетона;  $Q(\text{Gd}^{157}) = 1,0 \cdot 10^{-24}$  и  $Q(\text{Gd}^{155}) = 1,1 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ . Поправочный множитель Штернхаймера для  $Q$  не вводился. Проведено измерение изотопич. смещения на 5 линиях обогащенных образцов: результаты подтверждают наличие аномалии в смещении для  $\text{Gd}^{152} - \text{Gd}^{154}$ . Средние величины отношений для смещений  $\Delta\nu(158 - 160) : \Delta\nu(156 - 158) : \Delta\nu(154 - 156) : \Delta\nu(152 - 154) = 1,00 : 1,01 : 1,32 : 3,02$  (цифры в скобках — атомные веса соответствующих изотопов Gd).

Н. Яшин  
7143. Ядерные моменты  $\text{Hf}^{177}$  и  $\text{Hf}^{179}$ . Спек, Дженкинс (Nuclear moments of  $\text{Hf}^{177}$  and  $\text{Hf}^{179}$ . Speck D. R., Jenkins F. A.), Phys. Rev., 1956, 101, № 6, 1831—1832 (англ.)

При помощи эталона Фабри — Перо с многослойными покрытиями, исследовано сверхтонкое расщепление в атомных оптич. линиях обогащенных изотопов  $\text{Hf}^{177}$  и  $\text{Hf}^{179}$ . Найдено, что наблюдаемые картины сверхтонкого строения могут быть удовлетворительно интерпретированы, если положить, что спин  $I = 7/2$  для  $\text{Hf}^{177}$  и  $I = 9/2$  для  $\text{Hf}^{179}$ , а магнитные моменты этих ядер имеют противоположные знаки. Определены отношения магнитных моментов  $\mu(\text{Hf}^{177})/\mu(\text{Hf}^{179}) = -1,276 \pm 0,008$  и отношение квадрупольных моментов  $Q(\text{Hf}^{177})/Q(\text{Hf}^{179}) = 0,99 \pm 0,02$ .

Н. Яшин  
7144. Изотопическое смещение в резонансной линии Yb II в синглетной системе YbI. Кребс, Нельковский (Die Isotopieverschiebung in den Resonanzlinien des Yb II und im Singulettssystem des YbI. Krebs K., Nelkowski H.), Z. Phys., 1956, 145, № 5, 543—559 (нем.)

Исследуются изотопич. смещение на резонансной линии Yb II 3289 Å ( $6s^2 S_{1/2} - 6p^2 P_{1/2}$ ) и на линиях синглетной системы Yb I 6668 Å ( $6s 6p^1 P_1 - 6s 5d^1 D_2$ ) и 3988 Å ( $6s^2 S_0 - 6s 6p^1 P_1$ ). Подробно описано вычисление констант сверхтонкого расщепления A и B для состояний  $^2P_{1/2}$  линии 3289 Å и состояний  $^1P_1$  и  $^1D$  линии 6668 Å. Изотопич. смещение на линии Yb II, вычисленное по измеренному расстоянию между компонентами сверхтонкой структуры изотопов  $\text{Yb}^{171}$  и  $\text{Yb}^{173}$  и полученным величинам A и B, равно  $\Delta\nu(173 - 171) = -(49 \pm 6) \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ . Для определения изотопич. смещения на линии 6668 Å было теоретически найдено расположение компонент нечетных изотопов в этой линии. Из сравнения этой картины с полученной микрофотограммой величина изотопич. смещения оказалась равной  $-10 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ . Изотопич. смещение на линии 3988 Å получено из сравнения экспериментально измеренной полуширины этой линии с полушириной контура, построенного для различных величин смещения между изотопами 176—170. Для построения контура была найдена аппаратная кривая распределения интенсивности,

Подробно разобрано влияние на эту кривую доплеровского уширения и недостатков в изготовлении и полировке пластин интерферометра. Величина смещения  $\Delta\nu(173-171) = -(17 \pm 4) \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ . Для смещения в терминах получены следующие значения:  $s^2 {}^1S_0 = \Delta\nu \times (173-171) = +87 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ ,  $sp {}^1P_1 = \Delta\nu(173-171) = +70 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ ,  $sp {}^3P_1 = \Delta\nu(173-171) = +50 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ . На основании этих результатов делается вывод, что плотность  $s$ -электронов в ядре в случае состояния  ${}^1P_1$  приблизительно на 40% больше, чем в состоянии  ${}^3P_1$ .

Ю. Донцов

См. также: Расчет многоэлектронных систем 7120. Периодическая система 7119, 7123. Атомные спектры 7122, 7174. Общая теория переходов во вращательное магнитное поле 7217. Конференция 7164.

## МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Редактор М. Е. Дяткина

**7145. Полярные структуры в теории сопряженных молекул по методу валентных связей. Кокадо, Мори** (Polar structures in the VB-theory of conjugated molecules. Kokado Hiroshi, Mori Yuji), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 3, 412—416 (англ.)

Авторы считают необходимым пересмотреть полуэмпирические значения интегралов, встречающихся при рассмотрении сопряженных молекул по методу валентных связей:  $\alpha = \int \dots r(i) \dots H \dots s(i) r(j) \dots d\tau = -1,92 \text{ эв}$ ,  $\xi = \int \dots r(i) r(j) \dots H \dots r(i) r(j) \dots d\tau = 4,28 \text{ эв}$  и  $\eta = \int \dots r(i) r(j) \dots H \dots r(i) s(j) \dots d\tau = -0,54 \text{ эв}$  ( $r(i)$ ,  $s(j)$  — соседние атомные орбиты), так как ранее найденные значения этих интегралов не учитывают в достаточной степени вклада неонных структур и эффекта укорочения связей. Исходя из эксперим. данных о первом электронном переходе в молекуле этилена, авторы определяют следующие новые значения интегралов:  $\alpha = -0,60 \text{ эв}$ ,  $\xi = 3,51 \text{ эв}$  и  $\eta = -2,45 \text{ эв}$ . Найденные авторами значения интегралов использованы для расчета первых возбужденных электронных состояний транс-бутадиена. Согласно результатов с экспериментом хорошее, лучше полученного по методу самосогласованных молекулярных орбит (РЖХим, 1956, 38645), а также лучше, чем по полуэмпирич. методу Паризера и Парра (РЖХим, 1954, 12388; 1955, 83).

Т. Ребане

**7146. Исследование двухцентровых интегралов, используемых в расчетах строения молекул. III. Единое рассмотрение гибридных, кулоновских и одноэлектронных интегралов. Руденберг, Ротхан, Яунземис** (IV. Вспомогательные функции  $C_{\alpha\beta}^{\gamma\delta\epsilon}(ra, rb)$  для  $\alpha \geq 0$ . Ротхан (Study of two-center integrals useful in calculations on molecular structure. III. A unified treatment of the hybrid, coulomb, and one-electron integrals. Ruedenberg Klaus, Roothaan C. C. J., Jaunzemis Walter. IV. The auxiliary functions  $C_{\alpha\beta}^{\gamma\delta\epsilon}(ra, rb)$  for  $\alpha \geq 0$ . C. C. Roothaan), Chem. Phys., 1956, 24, № 2, 201—220; № 5, 947—960 (англ.)

В общем виде решается задача вычисления 2-центровых гибридных интегралов  $[\chi_a^* \chi_b] = \int dV_1 \times \int dV_2 \chi_a^*(1) \chi_a^*(1) (1/r_{12}) \chi_b(2)$ , когда функция  $\chi$  суть слейтеровские атомные орбиты с целочисленными главными квантовыми числами, но с произвольными эффективными зарядами ядер. Подробно рассматривается

случай  $h \geq 2$ , т. е. случай атомных  $1s$ -,  $2s$ - и  $2p$ -орбит. Все возможные в этом случае одно-центровые распределения заряда  $\chi_a^*(1) \chi_a^*(1)$  и двух-центровые распределения заряда  $\chi_a(2) \chi_b(2)$  представляются в виде суперпозиций основных одно-центровых ( $\Omega_a$ ) или двух-центровых ( $\Omega_{ab}$ ) распределений заряда, принадлежащих к определенным неприводимым представлениям группы симметрии  $C_{\infty v}$  (сообщение I, Roothaan C. C. J., J. Chem. Phys., 1951, 19, 1445). Интегралы  $[\Omega_a/\Omega_{ab}]$  исчезают, если  $\Omega_a$  и  $\Omega_{ab}$  обладают различными свойствами симметрии (сообщение II, Ruedenberg K., J. Chem. Phys., 1951, 19, 1459). Число отличных от нуля интегралов  $[\Omega_a/\Omega_{ab}]$ , составленных с атомами  $1s$ -,  $2s$ - и  $2p$ -орбитами, равно 79. Для вычисления  $[\Omega_a/\Omega_{ab}]$  первое интегрирование производится по сферич. координатам первого электрона. Табулированы соответствующие электростатич. потенциалы  $U_{\Omega_a}(2) = \int dV_1 \Omega_a(1)/r_{12}$ , имеющие в общем случае вид бесконечных рядов. Второе интегрирование производится в эллиптич. координатах. Все гибридные интегралы  $[\Omega_a/\Omega_{ab}]$  выражаются в виде линейных комбинаций вспомогательных функций

$C_{\alpha\beta}^{\gamma\delta\epsilon}(ra, rb) = [(1/2)r_b]^{2+\beta+\gamma+\delta+2\epsilon+1} \times \int_0^1 d\xi \int_{-1}^1 d\eta e^{-\rho\xi - \tau\eta} (\xi + \eta)^\alpha \times (\xi - \eta)^\beta (1 + \xi\eta)^\gamma (1 - \xi\eta)^\delta \times (\xi^2 - 1)^\epsilon (1 - \eta^2)^\epsilon$ ;  $\rho = (1/2)(r_a + r_b)$ ;  $\tau = (r_a - r_b)/(r_a + r_b)$ , где  $\beta, \gamma, \delta, \epsilon$  — неотрицательные целые числа;  $\alpha$  — целое, такое, чтобы  $\alpha + \gamma + 2\epsilon + 1 \geq 0$ . Переменные  $\rho_a$  и  $\rho_b$  пропорциональны расстоянию центров  $a$  и  $b$ ; коэфф. пропорциональности определяются эффективными зарядами слейтеровских орбит:  $\chi_a^*$ ,  $\chi_a$  и  $\chi_b$ . По такому же методу получено представление 28 кулоновских интегралов через функции  $C_{\alpha\beta}^{\gamma\delta\epsilon}$ . Для представления всех 79 гибридных и 28 кулоновских интегралов требуется [знать] всего 153 вспомогательных функции  $C_{\alpha\beta}^{\gamma\delta\epsilon}$ , из них 88 с  $\alpha > 0$  и 65 с  $\alpha < 0$ . Одноэлектронные интегралы  $[a/\chi_a, \chi_b] = (\chi_a | 1/r_a | \chi_b)$  (всего 10 интегралов),  $(\chi_a/\chi_b)$  (всего 7 интегралов) и  $(\chi_a | -1/2\Delta | \chi_b)$  (всего 7 интегралов) также выражаются через функции  $C_{\alpha\beta}^{\gamma\delta\epsilon}$ , где все  $\alpha \geq 0$ .

Исследуются рекуррентные свойства функций  $C_{\alpha\beta}^{\gamma\delta\epsilon}$  и предложены методы для вычисления этих функций.

IV. Развивается метод численного вычисления вспомогательных функций  $C_{\alpha\beta}^{\gamma\delta\epsilon}(ra, rb)$ , введенных в части III, для случая  $\alpha \geq 0$ . Метод применим для всех значений параметра  $\tau = (r_a - r_b)/(r_a + r_b)$ , в том числе и для малых  $\tau$ . В этом его преимущество перед методом, изложенным в части III. В основе метода лежит выражение  $C_{\alpha\beta}^{\gamma\delta\epsilon}$  через новые вспомогательные функции  $b_\tau$ , которые выражаются через бесселевы функции с полуцелым индексом от чисто мнимого аргумента. Т. Ребане

**7147. Максимально ортогональные орбиты. Прайт, Нейштадтер** (Maximal orthogonal orbitals. Pratt G. W., Jr, Neustadter S. F.), Phys. Rev., 1956, 101, № 4, 1248—1250 (англ.)

Исходя из набора неортогональных орбит  $u_j$  строится набор взаимно ортогональных орбит  $v_j$  ( $j = 1, 2, \dots, N$ ) таких, чтобы двойное произведение  $\Pi_k^N \Pi_m^N (u_k^* v_k) \times (u_m v_m)$  приобрело максим. значение  $(u_k^* v_k) = \int u_k v_k d\tau$ . При этом достигается максимум проекции конфигурации, построенной из однократно занятых орбит  $u_j$ , на конфигурацию, построенную из соответствующих ортогональных орбит  $v_j$ . Максимально ортогональные орбиты



сопоставлены с ортогональными орбитами Лёвдина (Löwdin P. O., J. Chem. Phys., 1950, 18, 365). Первые отличаются от последних только членами третьего порядка по отношению к элементам матрицы неортогональности  $S_{ij} = (u_i u_j) - \delta_{ij}$ . Т. Ребане

**7148. Многократно-полулокализованные молекулярные орбиты.** Гордадзе Г. С., Тр. Тбилисс. гос. пед. ин-та, 1955, 10, 557—561 (рез. груз.).

Краткое изложение предыдущей работы (РЖХим, 1956, 38637). Т. Ребане

**7149. Электронные состояния радикала  $C_2$ .** Фуэки, Хигути (Electronic states of the  $C_2$  radical. Fueki Kenji, Higuchi Jiro), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 3, 331—336 (англ.).

По методу самосогласованных МО, в приближении ЛКАО, производится расчет электронных состояний  $^3\Sigma_g^- KK' (1\sigma_g)^2 (1\pi_u)^2 (2\sigma_g)^2$  и  $^1\Sigma_g^+ KK' (1\sigma_g)^2 (1\pi_u)^2 \times (1\pi_u)^4$  радикала  $C_2$  для фиксированного межъядерного расстояния (1,33 Å) с учетом всех электронов. Используются самосогласованные атомные орбиты типа Хартри, найденные для конфигурации  $s^2 p^2$  атомов С. Одноцентровые интегралы с самосогласованными атомными орбитами вычислены по Уффорду (Ufford C. W., Phys. Rev., 1938, 53, 568). Двухцентровые интегралы с самосогласованными атомными орбитами аппроксимируются соответствующими интегралами для слейтеровских атомных орбит. Приведена диаграмма электронных уровней радикала  $C_2$ . Вычисленные энергии электронных переходов  $^3\Pi_g(a) - ^3\Pi_u(a)$  (2,5 эв),  $^3\Pi_g(b) - ^3\Pi_u(a)$  (5,4—5,5 эв) и  $^1\Pi_g(a) - ^1\Pi_u(a)$  (3,4—3,5 эв) находятся в хорошем согласии с энергиями возбуждения отдельных электронных просов радикала  $C_2$ . Однако энергии возбуждения других электронных переходов в радикале  $C_2$ , вычисленные авторами, значительно больше соответствующих эксперим. значений. Низшим вычисленным состоянием радикала  $C_2$  является состояние  $^3\Sigma_g^+$ , а низшим электронным состоянием, обнаруженным экспериментально,  $^3\Pi_u$ . Т. Ребане

**7150. Электронные состояния двухатомных молекул: молекулярный ион  $O_2^+$ .** Бассани, Монтальди, Фуми (Electronic states of diatomic molecules: the  $O_2^+$  molecular ion. Bassani F., Montaldi E., Fumi F. G.), Nuovo cimento, 1956, 3, № 5 893—901 (англ.; рез. итал.).

Предложенная ранее (РЖХим, 1955, 1687) схема применена к расчету уровней энергии электронов в  $O_2^+$ . Рассматриваются низшие электронные состояния этого иона:  $^2\Pi_g$ ,  $^4\Pi_u$  и  $^2\Pi_u$ . Расчет производится в  $\pi$ -электронном приближении: внутренняя электронная оболочка молекулы  $[KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\sigma_g 2p)^2]$  считается неизменной и учитываются только изменения конфигурации  $\pi$ -электронов. Волновые функции рассматриваемых электронных состояний строятся с учетом взаимодействия четырех конфигураций:  $(\pi_u 2p)^4(\pi_g 2p)$ ,  $(\pi_u 2p)^3(\pi_g 2p)^2$ ,  $(\pi_u 2p)^2(\pi_g 2p)^3$  и  $(\pi_u 2p)(\pi_g 2p)^4$ . Используется поправка «атомов в молекулах» (Moffitt W., Proc. Roy. Soc., 1951, A210, 246). Результаты зависят от выбора параметра  $\beta$ , который для всех межъядерных расстояний определяется так, чтобы вычисленная энергия перехода  $^2\Pi_g - ^4\Pi_u$  совпадала с экспериментальной. «Экспериментальные» кривые электронной энергии в состояниях  $^2\Pi_g$ ,  $^4\Pi_u$ ,  $^2\Pi_u$  считаются совпадающими с кривыми Морзе, со спектроскопич. значениями параметров. Значения энергии перехода  $^2\Pi_g - ^2\Pi_u$  (цифра в скобках: межъядерное расстояние в Å; след. цифры: вычисленные и эксперим. значения энергии перехода в эв): (1,008);

9,743; 9,745; (1,120); 6,961; 7,002; (1,232); 4,930; 4,947—(1,344); 3,457; 3,459; (1,456); 2,452; 2,401. Согласно расчету с экспериментом хорошее. Это означает, что для низших электронных состояний иона  $O_2^+$   $\pi$ -электронное приближение является весьма точным. Вычислены также ориентировочные данные о положении неизвестных термов  $^2\Pi_u$ ,  $^4\Pi_g$  и  $^2\Pi_g$ . Молекула  $O_2^+$  во всех этих состояниях должна быть устойчивой. Энергия диссоциации ее в состоянии  $^2\Pi_u$  составляет  $\sim 2,5$  эв. Терм  $^2\Pi_u$  выше терма  $^2\Pi_u$  на 1 эв, а термы  $^4\Pi_g$  и  $^2\Pi_g$  — на несколько эв. Для более точного расчета этих термов необходимо учитывать возбуждение  $\sigma$ -электронов. Т. Ребане

**7151. О  $4\pi$ -состоянии молекулы  $O_2^+$ .** Будо, Ковач (Über den  $4\pi$ -Zustand des  $O_2^+$ -Moleküls. Budó A., Kovács I.), Exptl. Techn. Phys., 1955, 3, Sonderheft, 1—5 (нем.).

Сокращенное изложение опубликованной ранее работы (РЖХим, 1955, 51232).

**7152. Молекулярные орбиты для метана и силана.** Картер (Molecular orbital wave functions for methane and silane. Carter C.), Proc. Roy. Soc., 1956, A235, № 1202, 321—334 (англ.).

Представление МО молекул в виде суммы по сферич. гармоникам, с центром в ядре центрального атома, позволяет избежать многоцентровых интегралов, обычных в расчетах по методу ЛКАО. Если в разложении МО ограничиться только первыми гармониками, то основные электронные конфигурации молекул  $CH_4$  и  $SiH_4$  суть:  $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$  и  $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^2$ . Распределение заряда в молекуле обладает тогда сферич. симметрией и соответствует приближению центрального потенциального поля:  $V = -Z/r - 4/r_0$ , если  $r \leq r_0$ , и  $V = -(Z+4)/r$ , если  $r \geq r_0$ . Автор производит расчет молекулы силана, аналогичный предыдущему расчету молекулы  $CH_4$  (Buckingham R. A. и др., Proc. Roy. Soc., 1941, A178, 119). Используя в качестве функций нулевого приближения аналитич. волновые функции с параметрами, определенными вариационным методом, автор рассчитал самосогласованные волновые функции (без обмена) для атома кремния и для молекулы силана (в приближении центрального поля для последнего). Расчеты произведены для фиксированного расстояния Si—H. Для нахождения зависимости энергии молекулы от длины связи, а также для приближенного учета обмена используется вариация масштаба. Вычисленное без учета обмена равновесное расстояние Si—H на 20% превосходит эксперим. значение. Приближенный учет обмена приводит к уменьшению ошибки до 12%. Вычисленное значение энергии связи силана отрицательно:  $E(Si) + 4E(H) - E(SiH_4) = -0,35$  ат. ед. Для метана приближение центрального поля также приводит к отрицательной энергии связи (в цитир. работе имеется ошибка в расчетах). Автором вычислены силовые постоянные  $k$  (в единицах  $10^5$  дин см $^{-1}$ ) для полнотелесимметрич. колебания молекул  $CH_4$  и  $SiH_4$ . Соответствующие значения  $k$  равны: 7,4 и 17 (без обмена); 9,6 и 25 (с обменом); 11,4 и 20,3 (эксперимент). На примере  $CH_4$  показывается, что учет высших гармоник не оказывает заметного влияния на вычисленное значение энергии, но приводит к значительному изменению матричных элементов момента кол-ва движения и, вместе с тем, значения диамагнитной восприимчивости  $CH_4$ . Автор дает оценку поляризационного парамагнетизма молекулы  $CH_4$ :  $+12,6 \cdot 10^{-8}$  CGSM. Используя вычисленное Коулсоном (Coulson C. A., Proc. Phys. Soc., 1942, A54, 51) значение прецессионного диамагнетизма, можно получить для полной диамагнитной восприимчивости  $CH_4$

значение  $-14,0 \cdot 10^{-8}$  CGSM. Эксперимент:  $-12,2 \cdot 10^{-8}$  CGSM. Т. Ребане

**7153.  $\pi$ -электронное приближение и его возможное усовершенствование.** Лайкос, Парр (On the  $\pi$ -electron approximation and its possible refinement. Lykos Peter G., Parr Robert G.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 6, 1166—1173 (англ.)  
Уточняются основы  $\pi$ -электронного приближения, применяемого в расчетах органич. молекул, и исследуются возможности его усовершенствования. Для применимости обычного  $\pi$ -электронного приближения должны выполняться следующие условия. 1. Условие разделимости  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронов. Волновые функции всех рассматриваемых состояний должны удовлетворять следующим условиям: А) Волновые функции имеют вид  $\Psi = [\Sigma] \Pi$ , где  $\Sigma$  и  $\Pi$  — волновые функции, описывающие  $\sigma$ - и  $\pi$ -электроны в отдельности, а скобки обозначают антисимметризацию. В) Функции  $\Psi$ ,  $\Sigma$  и  $\Pi$  одновременно нормированы к единице. С) Функции  $\Sigma$  и  $\Pi$  могут быть разложены в ряды по ортонормированным определителям Слейтера, построенным из ортонормированных одноэлектронных функций. При этом все одноэлектронные орбиты, входящие в  $\Sigma$ , должны быть ортогональными к орбитам, входящим в  $\Pi$ . 2. Во всех рассматриваемых состояниях функция  $\Sigma$  должна оставаться неизменной. Доказываются теоремы о представлении математич. ожидания энергии в виде суммы вкладов, вносимых  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронами, и о виде оператора кулоновской обменной энергии. Предложенные авторами усовершенствования  $\pi$ -электронного приближения основываются на отказе от фиксированного состояния  $\sigma$ -электронов. Предлагается следующая процедура последовательных приближений. Фиксируя исходное состояние  $\sigma$ -электронов  $\Sigma^0$ , находят соответствующую «вылученную» волновую функцию  $\pi$ -электронов  $\Pi$ . Фиксируя затем состояние  $\pi$ -электронов  $\Pi$ , находят следующее приближение к  $\sigma$ -электронной волновой функции и т. д., до достижения самосогласованности результатов. Вторым возможным усовершенствованием  $\pi$ -электронного приближения является учет взаимодействия  $\sigma$ - и  $\pi$ -конфигураций. Функция  $\Psi$  в этом случае имеет вид  $\Psi = \sum_k \sum_m C_{km} \Sigma_k \Pi_m$ , где  $\Sigma_k$  и  $\Pi_m$  обозначают различные конфигурации  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронов, но числа  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронов считаются неизменными. Наконец, можно в выражении  $\Psi$  учесть члены с переменным числом  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронов (так называемый учет взаимодействия  $\sigma$ - и  $\pi$ -конфигураций с обменом  $\sigma-\pi$ ). В предельном случае бесконечных сумм, ввиду полноты системы всех определителей Слейтера это приближение должно сходиться к точной волновой функции  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронов молекулы. Т. Ребане

**7154. Сопоставление метода самосогласованных молекулярных орбит и метода учета взаимодействия конфигураций антисимметризованных молекулярных орбит.** Расчеты электронных плотностей. Браун, Пенфолд (Comparison of SCFMO and ASMOCI. Calculations of electron densities. Brown R. D., Penfold Anne), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 6, 1259—1260 (англ.)

Произведен расчет распределения плотностей  $\pi$ -электронов в основных состояниях систем  $\text{CH}_2=\text{NH}$  (I),  $\text{CH}_2=\text{NH}_2^+$  (II) и  $\text{CH}_2=\text{N}^-$  (III) по методу самосогласованных МО (А) и по методу антисимметризованных МО с учетом взаимодействия конфигураций (В). Получены следующие результаты (после обозначения системы приведены полная  $\pi$ -электронная энергия основного состояния (в эв);  $\pi$ -заряд атома N;  $\pi$ -заряд атома C): метод А (I): —41, 20; 1,06; 0,94. (II): —62,70; 1,62; 0,39. (III): —23,32; 0,47; 1,53; метод В. (I): —41,58; 1,05; 0,95. (II): —62,79; 1,58; 0,43. (III): —23,48; 0,52; 1,48. Т. Ребане

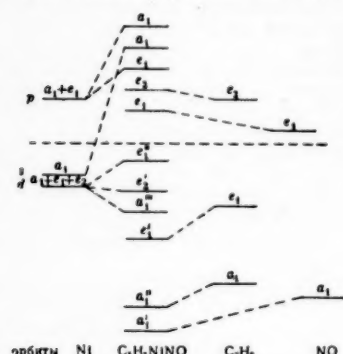
**7155. Электронная структура ферроцена.** Ямадзаки (Electronic structure of ferrocene. Yamazaki Masatoshi), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 6, 1260—1261 (англ.)

Методом МО—ЛКАО с самосогласованием (Roothaan C. C. J., Revs Mod. Phys., 1951, 23, 69) произведен расчет молекулы ферроцена при следующих допущениях: 1) внутренние 18 электронов Fe и 20 1s-электронов атомов C, образующие внутренний остов, и 30 2s-электронов C и 5 1s-электронов атомов H, образующие скелет 5-членных колец, экранируют ядра, 2) рассматриваются 10 2p-электронов атомов C и восемь 3d- и 4s-электронов Fe, 3) используются слейтеровские функции с  $\xi_{\text{C}2p} = 1,590$ ;  $\xi_{\text{Fe}3d} = 2,200$ ;  $\xi_{\text{Fe}4sp} = 0,878$ , 4) все АО считаются ортогональными, 5) из 10 2p-АО колец ( $\varphi_1' \dots \varphi_5'$ ,  $\varphi_1'' \dots \varphi_5''$ ) строятся объединенные орбиты  $\rho_0^{\pm} = \rho_0' \pm \rho_0''$ ,  $\rho_{\pm 1}^{\pm} = \rho_{-1}' \pm \rho_{\pm 1}''$ ;  $\rho_{\pm 2}^{\pm} = \rho_{-2}' \pm \rho_{\pm 2}''$ , в этих ур-циях  $\rho_0^{(\pm)} = \sqrt{1/5} \sum_r \varphi_r^{(\pm)}$ ;  $\rho_{\pm 1}^{(\pm)} = \sqrt{1/5} \times \sum_r \exp \{-ir0\} \varphi_r^{(\pm)}$ ;  $\rho_{\pm 2}^{(\pm)} = \sqrt{1/5} \sum_r \exp \{-2ir0\} \varphi_r^{(\pm)}$ ; 6) МО строятся из объединенных орбит колец и орбит Fe с учетом соображений симметрии, 7) все интегралы отталкивания электронов пренебрегаются, кроме  $\gamma_{rs} = \int \varphi_s^{(r)}(1) \varphi_s^{(r)}(2) (1/r_{12}) dv_1 dv_2$ , 8) учитываются только одно- и двух-центровые интегралы, 9) интегралы  $\beta_{rs}$  учитываются только для соседних атомов, 10) для связи C—C принято  $\beta = -2,39$  эв, 11) для связей Fe—C  $\beta$  приняты пропорциональными интегралам неортогональности. Рассматривались структуры с симметриями  $D_{5h}$  и  $D_{5d}$ . Найдены энергии МО (в эв): —15,45 ( $a_2'$ ), —5,88 ( $a_2''$ ), —16,80 ( $a_1'$ ), —8,57 ( $a_1''$ ), —7,07 ( $a_1'''$ ), —7,68 ( $e_1'$ ), —3,99 ( $e_1''$ ), —7,87 ( $e_2'$ ), —3,64 ( $e_2''$ ), —8,90 ( $e_1'$ ), —5,28 ( $e_1''$ ) и —3,68 ( $e_2'$ ); показано, что энергии МО совпадают для структур обеих симметрий. Основное состояние имеет конфигурацию с замкнутой оболочкой ( $a_1')^2 (a_2')^2 (e_1')^4 (a_1'')^2 (e_2')^4 (e_1'')^4$ . Связь Fe—C в среднем на 33% ионная, на 67% —гомеополярная. Из возбужденных состояний рассматривались только соответствующие возбуждению одного электрона. Поскольку  $M_x$ ,  $M_y$  и  $M_z$  принадлежат симметриям  $A_2'$ ,  $E_1'$ ,  $E_1'$ , имеются 10 разрешенных переходов из основного состояния. Без учета конфигурационного взаимодействия энергии переходов на низшие уровни составляют 0,9; 3,8 ( $A_1' \rightarrow E_1'$ ); 2,5; 3,7 эв ( $A_1' \rightarrow A_2'$ ). М. Дяткина

**7156. Электронные структуры некоторых смешанных соединений цикlopentadiенила и окиси углерода или окиси азота с металлами переходных групп.** Оргел (The electronic structures of some mixed compounds of cyclopentadienyl and carbon monoxide or nitric oxide with the transition metals. Orgel L. E. J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, 2, № 5—6, 315—322 (англ.)

В рамках метода МО рассмотрены электронные структуры  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiNO}$  (I),  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$  (II),  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$  (III) и  $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$  (IV). Для I, для которого принята симметрия  $C_{5v}$ , используются орбиты Ni:  $s$ ,  $d_{z^2}$ ,  $p_z(a_1)$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  и  $p_x$ ,  $p_y(e_1)$  и  $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}(e_2)$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5$ :  $\psi_{a_1}$ ,  $\psi_{e_1}$  и  $\psi_{e_2}$  и NO:  $\sigma$ -орбита атома N, занятая неподеленной парой ( $a_1$ ) и разрыхляющая  $\pi$ -орбита ( $e_1$ ). Связывающая  $\text{Li}^+$ -орбита NO не учитывается. Схема МО приведена на рисунке. Имеющиеся 18 электронов (5 от  $\text{C}_5\text{H}_5$ , 10 от Ni и 3 от NO) располагаются на МО следующим образом: ( $a_1'$ )<sup>2</sup> ( $a_1''$ )<sup>2</sup> ( $a_1'''$ )<sup>2</sup> ( $e_1'$ )<sup>4</sup> ( $e_1''$ )<sup>4</sup>

$(e_2')^4$ . Отличие от других циклопентадиенильных соединений состоит в том, что  $e_1$ -орбита NO нестабильная, так как у NO сродство к электрону меньше, чем у  $C_5H_5$ . Детально рассмотрен характер занятых орбит.



Автор считает, что возможность построения указанной электронной конфигурации является аргументом в пользу обобщения на MO пяти (а не одного) электронов  $C_5H_5$ . В случае II для группы  $Mn(CO)_5$  принята симметрия  $C_{3v}$ , при которой орбиты атомов С преобразуются, как  $a_1$  и  $e_1$ , и имеют такой вид, что могут комбинировать с  $a_1$ - и  $e_1$ -орбитами  $C_5H_5$  и Mn. В отличие от NO  $e_1$ -орбита CO стабильная и поэтому стабильная  $e_1$  — MO в основном сосредоточена у CO. Положение здесь такое же, как у  $(C_5H_5)_2Fe$  с тем лишь отличием, что благодаря асимметрии поля у Mn, в образовании MO участвуют также  $4p$ -орбиты. В III снимается вырождение  $e_1$ - и  $e_2$ -орбит. Предполагается, что обе молекулы CO лежат в плоскости  $yz$ ; их  $\sigma$ -орбиты, занятые неподеленными парами, дают стабильные  $\sigma$ - и  $\pi$ -MO ( $\pi_x$ -MO нестабильна, так как она образуется из нестабильной  $\pi$ -орбиты CO).  $\pi_x$ -орбиты преобразуются как  $e_1'$ -орбиты I, а  $\pi_y$ - как  $e_1'$ -орбиты II. Электронная конфигурация имеет вид  $(a_1')^2 (a_1'')^2 (a_1''')^2 (e_1')^2 \cdot (e_1'')^2 (e_1''')^2 (e_2')^2$ . В IV 4 группы CO лежат в плоскостях  $xz$  и  $yz$ . Их орбиты, занятые неподеленными парами, комбинируясь, дают одну  $\sigma$ -, две эквивалентных  $\pi$ -орбиты и орбиту, похожую на  $d_{x^2-y^2}$ . Орбиты  $\sigma$  и  $\pi$  ведут себя как  $a_1$ - и  $e_1$ -орбиты II. Вырождение  $d_{xy}$  и  $d_{x^2-y^2}$  орбит  $v$  снимается. Электронная конфигурация такая же, как у II, но  $(e_2')^4 \rightarrow (e_2'')^2 (e_2''')^2$ . Во всех молекулах орбиты  $a_1'$  заняты двумя электронами атома металла (M), орбиты  $e_1'$  — одним электроном M и 3 электронами  $C_5H_5$ ; орбиты  $e_1''$  в I заняты электронами  $M^2(NO)$ , в II —  $M^2(CO)^2$ , в III и IV —  $(CO)^4$ , орбиты  $e_2'$  — в I, II и III — 4-мя электронами M, а в IV —  $M^2(CO)^2$ . Устойчивость конфигурации инертного газа связана, по мнению автора, с наличием определенного постоянного числа стабильных орбит, даже если электроны смещены от M к аддендам. М. Дяткина

**7157.** Электронные спектры циклооктатетраена, тетрафенилена и сим-м-дибензциклооктатетраена. Мак-Юэн, Лонге-Хиггинс (Electronic spectra of cyclo-octatetraene, tetraphenylene, and *s*-dibenzcyclo-octatetraene. McEwen K. Lenore, Longuet-Higgins H. C.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 4, 771—776 (англ.)

Вычислены энергии электронных переходов в молекулах циклооктатетраена (I), тетрафенилена (II) и сим-м-дибензциклооктатетраена (III). Система  $\pi$ -электронов в этих молекулах распадается на отдельные сопряженные подсистемы: в I имеется четыре подсистемы типа этилена, в II — четыре подсистемы типа бензола в III — две подсистемы типа этилена и две типа бен-

зола. Из-за неплоского строения молекул I—III в больших длин связей, соединяющих отдельные подсистемы, взаимное сопряжение  $\pi$ -электронов отдельных подсистем затруднено. Для расчета электронных спектров применен метод, предложенный ранее (РЖХим, 1956, 38662—38665). Волновые функции возбужденных электронных состояний строятся в виде комбинаций электронных состояний, соответствующих возбуждению электронов в отдельных сопряженных подсистемах или переносу электрона из одной подсистемы в соседнюю подсистему. Расчет произведен в приближении ЛКАО. Использованы эксперим. значения энергии возбуждения электронов в отдельных изолированных подсистемах: резонансные интегралы между отдельными сопряженными подсистемами вычислены по Фле Паризера и Парра (РЖХим, 1954, 12388; 1955, 83). Для I вычисленные длины волн равны: запрещенный переход  $A_1 - A_2$ : 2750 Å, разрешенный переход  $A_1 - E$ : 1820 Å (опыт 2000 Å,  $lg \epsilon \approx 3,5$  и 2800 Å,  $lg \epsilon \approx 2,5$ ). У II вычисленные длины волн первых электронных переходов лежат в пределах 2600—2000 Å, что согласуется с опытным спектром поглощения. У III вычисленная длина волны первого электронного перехода равна 2550 Å, тогда как ранее (Fieser L. F., Pechet M. M., J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 2577) было найдено опытное значение 3300 Å,  $lg \epsilon = 2,6$ . Авторы считают это значение ошибочным (вероятно, оно относится к молекуле дифенилсукциндена-10 — одного из продуктов р-дихлорирования III). Т. Ребане

**7158.** Получение и исследование спектров производных стильбена. Мюллер, Шуберт (Aufnahme und Deutung der Spektren von Stilbenderivaten. Müller E., Schubert M.), Exptl. Techn. Phys., 1955, 3, Sonderheft, 61—67 (нем.)

Сняты спектры поглощения *транс*-стильбена (I), фенил-I (II) и дифенил-I (III) в области 2200—3800 Å в р-рах в эфире. С ростом числа атомов С наблюдаются batho- и гиперхромные сдвиги. По методу потенциального ящика, изложенному в работе Руденберга и Шерра (РЖХим, 1956, 21666), вычислены разности энергий наиболее длинноволновых переходов и сопоставлены (графически) с опытными данными. Совпадения результатов по абс. величине не получается, но вычисленные расстояния между полосами пропорциональны опытным. При умножении теоретич. результатов на некоторый множитель 0,805 для I; 0,75 для II; 0,70 для III получается хорошее совпадение теоретич. и опытных данных. Необходимость введения поправочного множителя авторы объясняют нелинейностью системы связей  $C=C$ , не входящих в кольцо. По мнению авторов, низшие энергетич. уровни  $E_n^1$  электрона в потенциальном ящике с бесконечно высокими стенками, имеющем излом, приближенно связаны с уровнями в ящике без излома  $E_n$  следующим образом:  $E_n = E_n^1 / \cos^2 \epsilon$ ,  $E$  — угол излома.  $n = 1, 2, 3...$

Э. Бютнер  
**7159.** Дополнительное исследование электронной структуры плейадиенов. Польман, Бертье (Recherches complémentaires sur la structure électronique des pléiadiènes. Pullman Bernard, Berthier Gaston), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 21, 2563—2565 (франц.)

Теоретически рассматриваются реакционные способности недавно синтезированных молекул плейадиена (I) и ацеплейадиена (II) (РЖХим, 1956, 61524). В основу рассмотрения кладется предыдущий расчет электронной структуры молекул такого типа по методу MO (Pullman B. и др., J. Chim. Phys., 1952, 49, 20). Энергия локализации двух электронов в положениях 1,4 равна 1,462 эВ в I и 1,633 эВ в II. Поэтому для р-дихлоридов в-в, подобных малениновому ангидриду, моле-



кула I должна быть более активной, чем II, что согласуется с экспериментом. Учитывая распределение зарядов у атомов и поляризуемость, авторы заключают, что для р-дй нитрования в I и II наиболее реакционноспособным должно быть положение 7. Вычислены энергии первых электронных переходов ( $\nu$  в эв) и их интенсивности. При  $\gamma$  (спектрский) = 3 эв найдено для I;  $E_{N \rightarrow V_1} = 2,2$  ( $E_{N \rightarrow V_1}$  (эксп.) = 2,2);  $E_{N \rightarrow V_2} = 3,1$  ( $E_{N \rightarrow V_2}$  (эксп.) 3,5). Силы осцилляторов перехода  $N \rightarrow V_1$  в I = 0,25,  $f$  (эксп.) = 0,01 в II  $f$  (теор.) = 0,40,  $f$  (эксп.) = 0,24. М. Адамов

**7160. Колебание  $\pi$ -электронной плазмы в каротеноидах.** Араки (Plasma oscillation of  $\pi$  electrons in carotenoids. Araki Gentarō, J. Chem. Phys., 1956, 24, № 6, 1269—1270 (англ.))

Выражение для энергии возбуждения первое возбужденное  $\pi$ -электронное состояние в каротеноидах  $\Delta E$ , найденное ранее (Araki G., Murai T., Progr. Theoret. Phys., 1952, 8, 639; J. Chem. Phys., 1952, 20, 1661), может быть представлено в виде  $\Delta E = (T^2 + \frac{1}{2} \omega^2)^{1/2}$ , где  $T$  — член, обусловленный кинетич. энергией  $\pi$ -электронов, а  $\omega$  — частота одномерного колебания плазмы (РЖХим, 1956, 35164) дается ф-лой  $\omega^2 = \frac{4\pi e^2}{m} (N/LA)$ ,  $N$  — число  $\pi$ -электронов,  $L$  — длина сопряженной цепочки,  $A = 724,3$  ат. ед. — поперечник, по которому производится усреднение трехмерного кулоновского взаимодействия для получения одномерного взаимодействия. Это колебание плазмы обусловлено кулоновским взаимодействием  $\pi$ -электронов на больших расстояниях. При  $N \rightarrow \infty$ ,  $T \sim \frac{1}{N} \rightarrow 0$ , а  $\omega$

не зависит от  $N$ . Поэтому, при возрастании длины каротеноидной цепочки, частота первого максимума электронного поглощения стремится в пределе к частоте одномерного колебания  $\pi$ -электронной плазмы  $\omega$ . Предельная длина волны равна 563 мμ. Т. Ребане

**7161. Ориентирующее влияние в реакциях замещения в платиновых комплексах.** Чатт, Данкансон, Венази (Directing effects in the substitution reactions of platinum complexes. Chatt J., Duncanson L. A., Venanzi L. M., Chemistry and Industry, 1955, № 26, 749 (англ.))

Трансвлияние объясняется склонностью некоторых групп образовывать довноро-акцепторную  $\pi$ -связь за счет  $d$ - или  $dr$ -гибридных электронов Pt. Сдвиг этих электронов к трансвлияющей группе облегчает нуклеофильную атаку в *транс*-положении, что объясняет большую скорость *транс*-замещения. Тенденция к образованию  $\pi$ -связи за счет перекрывания заполненной  $d$ - или  $dr$ -гибридной орбиты металла с пустой  $d$ - или  $p$ -орбитой адденда растет в порядке амин < фосфин < олефин, совпадающем с порядком возрастания *транс*-эффекта. Найдено, что частота вал. кол. N—H в комплексах *транс*-(L, амин, PtCl<sub>2</sub>), где L = 4-амилпирдин, пиперидин, R<sub>2</sub>S, R<sub>2</sub>Se, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, R<sub>2</sub>Te, AsR<sub>3</sub>, SbR<sub>3</sub>, PR<sub>3</sub> (R = *n*-алкил) (в CCl<sub>4</sub>) растет для данного амина при изменении L в указанном выше порядке, т. е. (за исключением C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и PR<sub>3</sub>) в порядке уменьшения электроотрицательности. Рост частоты N—H интерпретируется как указание на смещение электронов от Pt к N, т. е. к ослаблению связи Pt—N. Аномальное положение C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и PR<sub>3</sub> также подтверждает склонность этих групп к образованию  $\pi$ -связи. Авторы возражают (РЖХим, 1954, 30233) против объяснения трансвлияния, данного ранее (РЖХим, 1956, 71166). Н. Гамбарян

**7162. Сверхтонкое взаимодействие протонов в ионе семикинона.** Берсон (Proton hyperfine interactions in semiquinone ions. Bersohn R., J. Chem. Phys., 1956, 24, № 5, 1066—1070 (англ.))

На основе модели  $\pi$ — $\sigma$  связи дан расчет величины сверхтонкого взаимодействия (СТВ) магнитного момента

неспаренного электрона (HЭ) с магнитным моментом протонов ароматич. кольца (АК) и протонов групп CH<sub>3</sub> в ряде метиламещ. семикинонов. Гамильтониан СТВ имеет вид:  $H = (8\pi/3) g_e g_n \beta_3 \beta_n (r - r_n) I \cdot S$ , где  $g_n$ ,  $g_e$ ;  $\beta_n$ ,  $\beta$ ;  $I$ ,  $S$  —  $g$ -фактор, магнитный момент и спин ядра и электрона соответственно. Отличное от нуля СТВ с протоном АК возникает в случае, если функция состояния HЭ, имеющая  $\pi$ -характер, имеет примесь  $\sigma$ -состояния. Эта примесь возникает благодаря конфигурационному взаимодействию. Учитывая, что величина СТВ в отрицательных ионах семикинона и нафталина и в трифенилметиле почти одинакова ( $\sim 2$  э), в качестве общей модели взят свободный радикал C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Рассмотрены 6 валентных схем, которые могут быть образованы 8-валентными электронами двух атомов С и четырьмя электронами атомов Н. Три электрона каждого атома С находятся в смешанном  $sp^2$ -состоянии, 4-й — в  $p_z$ -состоянии; электроны Н — в  $s$ -состоянии.

Определены матричные элементы конфигурационного взаимодействия (КВ) между этими структурами. Путем решения векового ур-ния найдена функция основного состояния C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>. Вычисленная с помощью этой функции постоянная СТВ с протоном АК равна 8,4 э (опыт  $\sim 2$  э). Автор полагает, что улучшение метода позволит достичь отличного согласия между опытом и теорией, так как механизм связи определен правильно. Теория предсказывает также существование СТВ с ядрами C<sup>13</sup> и N<sup>14</sup> АК. Аналогичные расчеты проведены для определения СТВ HЭ с протоном CH<sub>3</sub>. В этом случае СТВ обусловлено сверхсопряжением, которое сменяет  $\sigma$ -состояние электронов CH<sub>3</sub> с  $\pi$ -состоянием электронов АК, что создает отличную от нуля плотность HЭ на протонах CH<sub>3</sub>. Функция состояния HЭ в пределах CH<sub>3</sub> представляет собой смесь функций электронов атома водорода CH<sub>3</sub>, электронов атома С CH<sub>3</sub> и ближайшего атома С АК. Вычисление и измерение СТВ проведены для разного числа метильных групп; во всех случаях наблюдаемые расщепления имеют величину  $\sim 2$  э и хорошо согласуются с вычисленными. Измерения позволяют достаточно полно определить распределение плотности HЭ в молекуле. К. Валиев

**7163. Определение ядерного квадрупольного момента N<sup>14</sup>.** Бассомпьер (Détermination du moment quadrupolaire nucléaire de N<sup>14</sup>. Bassompierre André, Colloq. A.M.P.E.R.E., mars, 1956. Inst. Phys. Univ. Genève, 1956, 67—69 (франц.)) См. РЖХим, 1956, 122.

**7164. Электронная теория гомеополарной химической связи.** Годичная сессия Хим. об-ва ГДР 1955 г. в Лейпциге (Elektronentheorie der homöopolaren Bindung. Hauptjahrestagung der chemischen Gesellschaft in der Deutschen Demokratischen Republik 1955. Berlin, Akad. Verl. 1956, 164 S., ill. (нем.))

Доклады: Суждения о гомеополарной связи на основании силовых постоянных (Siebert H.); К теории водородной связи (Соколов Н. Д.); О связи между электроотрицательностью и зарядом остова (Lehmann H.-A.); Проблема многоцентровых интегралов в молекулярной квантовой механике (Tang Au-Chin); Кратные связи во втором периоде (Na... Ar) (Goubeau J.); Ресонансные связи в неорганич. кристаллических решетках (Krebs H.); Гибридизация и ее влияние на валентность и структуру (Schott G.); Позиция химиков-органиков по отношению к современным электронным теориям валентности (Metzger J.); К теории ароматического замещения (Olah G.); О небензольных ароматич. соединениях (Treibs W.); Применение электронной теории и общих стереохимич. законов в органич. синтезе (Fodor G.); О стереоспецифич. присоединении фурил-кетоксимов в свете электронной теории гомеополарной

связи (Vargha L.); Ониекий механизм при превращении бициклич. оксидов терпенов (Арбузов Б. А.); О комплексообразовании с ароматич. системами (Ruch E.); О пентациклопентадиенилдицикобальте (Fischer E. O.); О поглощении света конденсированными ароматич. соединениями (Kiss A.); Получение устойчивых кислородных радикалов и их мезомерное поведение (Müller E.); Спектроскопич. и диэлектрич. исследования тионовых соединений (Lüttringhaus A.); О природе ацетиленовой связи (Bohemann F.). М. Полтева

**7165. Энергия диссоциации молекул фтора и правило термохимической логарифмики.** Капустинский А. Ф., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 22, 17—20

Из сопоставления энергий диссоциации ( $D$ ) двухатомных молекул элементов, соседних с фтором, автор заключает, что большинство эксперим. работ дает заниженное значение  $D(F_2)$  (газ.) на атомы. При расчете  $D(F_2)$  с применением правила термохим. логарифмики (Изн. АН СССР, Отд. хим. н., 1948, № 6, 568) автор получает 71 ккал/моль при 298°K.

**7166. Энергия диссоциации  $AlO$ .** Вейц Н. В., Гурвич Л. В., Докл. АН СССР, 1956, 108, № 4, 659—661

Энергия диссоциации  $AlO$  находилась при помощи определения константы равновесия р-ции диссоциации  $AlO$  в ацетилено-кислородном пламени по описанному ранее методу (РЖХим, 1956, 74133). Парц. давление атомарного  $Al$  находилось из интенсивности линии  $Al I \lambda = 3961,5$  А. Найдено значение  $D(Al)$   $133,5 \pm 3$  ккал/моль (5,8 эв).

**7167. Энергия диссоциации газообразного  $LaO$ .** Чупка, Инграм, Портер (Dissociation energy of gaseous  $LaO$ . Chupka William A., Inghram Mark G., Porter Richard F.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 4, 792—796 (англ.)

С целью получения термохим. данных, необходимых для расчета энергии диссоциации  $LaO$ , применена масс-спектрометрич. методика. Компоненты газовой смеси, находящейся в равновесии над смесью  $La$  (жидк.)- $La_2O_3$  (тв.), определялись в интервале 1650—1900°K. Парц. давления находились по величине токов соответствующих положительных ионов с учетом индивидуальных соотношений между ними. В основном наблюдались ионы  $La^+$  и  $LaO^+$ , образованные электронной бомбардировкой паров над кюветой Кнудсена со смесью  $La-La_2O_3$ . Линейная экстраполяция дает потенциал появления  $La^+$   $5,5 \pm 0,5$  эв, что согласуется с потенциалом ионизации  $La$  (газ) 5,6 эв. Для  $LaO^+$  потенциал появления равен  $4,8 \pm 0,5$  эв. Упомянутые ионы образуются преимущественно в результате процессов:  $La$  (газ)  $+ e^- \rightarrow La^+ + 2e^-$  и  $LaO$  (газ)  $+ e^- \rightarrow LaO^+ + 2e^-$ . Обработка полученных результатов приводит к значению теплоты испарения  $La$  (тв.)  $\Delta H_0^\circ = 100 \pm 4$  ккал/г-атом и величине  $\Delta H_0^\circ = 189 \pm 8$  ккал/моль для р-ции  $LaO$  (газ)  $= La$  (газ)  $+ O$  (газ) или  $D_0(LaO) = 8,15 \pm 0,35$  эв.

**7168. Распад положительных ионов при столкновении с молекулами.** Куриных С. Е., Тихомиров М. В., Потапов В. К., Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, 30, № 3, 569—570

Изучен распад ускоренных до 2500 е ионов при столкновении с молекулами остаточного газа в анализаторе масс-спектрометра МС-1. Ионы, образующиеся после распада, имеют дробную кажущуюся массу  $M^*(M^* = M_1^2/M_2)$ , где  $M_1$  и  $M_2$  — масса иона до и после распада. Исследованы дробные пики, образующиеся при распаде ионов  $CO^+$ ,  $CO_2^+$ ,  $CH^+$  и  $CH_2^+$ , получающихся при диссоциативной ионизации  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $CH_2Br_2$  и  $CH_2I_2$ . Интенсивность распавшихся ионов

пропорциональна давлению в анализаторе и интенсивности исходных ионов. При увеличении энергии ионизирующих электронов относительное кол-во распавшихся ионов увеличивается, причем особенно резко при энергии электронов, близкой к потенциалу появления исходных ионов. Это связано, возможно, с увеличением степени возбуждения исходных ионов. Увеличение энергии исходных ионов (до 3000 е) также повышает вероятность распада. Приведены численные значения вероятностей распада исследованных ионов ( $\sim 10^{-17}$  см<sup>2</sup>).

**7169. Масс-спектрометрия озона.** Херрон, Шифф (Mass spectrometry of ozone. Heron J. T., Schiff H. I.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 6, 1266—1267 (англ.)

Снят масс-спектр чистого озона и исследована зависимость интенсивностей пиков от ионизирующего напряжения. Найдены следующие относительные интенсивности:  $m = 48$  20,  $m = 32$  100,  $m = 16$  9,30. Экстраполяция кривых эффективности ионизации для пика  $m = 48$  приводит к значению потенциала ионизации озона  $12,80 \pm 0,05$  эв. Экстраполяция такого же рода для пика 32 дает значение 13,15 эв, согласующееся с данными из теплоты образования озона (13,25 эв).

**7170. Диссоциация ионов в параболическом масс-спектрографе.** Йосикава, Хирота (Ion dissociation in a parabola mass-spectrometer. Yoshikawa Yosaburo, Hirota Kozo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 4, 542—543 (англ.)

Исследована диссоциация ионов ацетилена и этилена, образовавшихся при ионизации электронным ударом с энергией соответственно 200 и 100 эв. Диссоциация имела место при пролете ионов между областями ионизации и анализатором (время пролета  $\sim 10^{-7}$  сек.). На масс-спектрограмме зарегистрированы ионы  $C_2H_4^+$  и  $C_2H_2^+$ , которые образуются, по-видимому, при развале полимеризованных ацетилена и этилена:  $(C_2H_2)_3^+ \rightarrow C_2H_4^+$  и  $(C_2H_2)_3^+ \rightarrow C_2H_2^+$ . Не обнаружено вторичных ионов с  $m/e = 12-15$ .

**7171. Потенциал ионизации пропина.** Ватанабе, Намиока (Ionization potential of propyne. Watanabe K., Namiooka Takeshi), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 4, 915 (англ.)

Фотоионизационным методом измерен первый потенциал ионизации пропина  $10,36 \pm 0,01$  эв. Некоторые полосы, наблюдаемые в спектре поглощения пропина, укладываются в два ряда:  $\nu = 83\,580 - R/(n + 0,43)^2$ ,  $n = 2, 3, 4, \dots$ , и  $\nu = 83\,600 - R/(n + 0,67)^2$ ,  $n = 2, 3, 4, \dots$ . Средний предел схождения этих рядов подтверждает приведенные значения потенциала ионизации пропина. Измерены также потенциалы ионизации ацетилена ( $11,41 \pm 0,01$  эв) и 1-бутина ( $10,18 \pm 0,01$  эв).

**7172. Масс-спектрометрия.** Келен (Mass spectrometry. Kelen G. P. van der), Meded. Vlaamse chem. verenig., 1956, 18, № 2, 25—32 (флам.)

Изложение основ метода и применений. М. Д. **7173. О новой системе полос радикала или иона ОН.** Шюлер, Микель (Über ein neues Bandensystem des OH-Radikals oder -Ions. Schüller H., Michel A.), Z. Naturforsch., 1956, 11a, № 5, 403—406 (нем.)

В продолжение предыдущих работ (РЖХим, 1956, 137, 49838) исследован спектр излучения радикала или иона ОН в области 2545—2249 А. Спектр появляется при тлеющем разряде в потоке водяного пара. Поскольку полосы спектра (2544 и 2465 А) состоят только из R- и P-ветвей, они не могут принадлежать переходу типа  $\Sigma - \Pi$ . Аналогичная простая структура наблюде-



на и у полос 2344 и 2249 Å. Для трех первых полос проведен вращательный анализ. Показано, что нижний уровень полос, наблюдавшихся в данной работе, и полос в видимой области является общим. На основании полученных данных составлена расширенная схема термов молекулы OH или иона OH<sup>-</sup>. В. Дианов-Клоков

**7174. Активный азот в редких газах и обусловленное им возбуждение паров металлов.** Кенти (Active nitrogen in the rare gases and its excitation of metal vapors. Kenty Carl), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 8, 1555—1556 (англ.)

При электрич. разряде с малой плотностью тока в Ar, Ne, Xe с примесью N<sub>2</sub> наблюдается оранжевое послесвечение, затухающее в течение 5 сек. Спектр его состоит преимущественно из полос первой положительной системы N<sub>2</sub>. Если в нижней части разрядника нагревается металл (Li, Na, Ti, Mg, Ca, In, Pb, Ca, Zn, Cd и т. д.), то появляется пламевидное свечение много спектрального состава, распространяющееся вверх и длящееся до 10 сек. Отсюда автор заключает, что в разряде и послесвечении присутствуют два носителя, C и X, причем последний имеет меньшую энергию и большее время жизни. Поскольку в случае Ba в спектре пламевидного свечения наблюдаются линии 4934,1 и 4554,0 Å II, энергия X > 7,9 эв. Если одновременно присутствует Na, его «пламя» появляется после Ba II, сигнализируя о третьем носителе с энергией < 7,9 эв (возможно, колебательно-возбужденной нормальной молекулы N<sub>2</sub>). Для различных металлов пламевидное свечение затухает с разной скоростью. В случае Ne, Xe, Ar в спектре послесвечения присутствуют первая и вторая положительные системы N<sub>2</sub>; в случае Kr — первая положительная и первая отрицательная системы; при Xe — только континуум Xe (видимый; косвенно проявляется ультрафиолетовый). По-видимому, носители C и X — метастабильные состояния и а' (Σ<sub>u</sub><sup>-</sup>) молекулы N<sub>2</sub> с энергиями соответственно между 8,28 и 8,78 эв и между 7,78 и 8,28 эв.

В. Дианов-Клоков

**7175. Новый спектр излучения йода в дальней и вакуумной ультрафиолетовых областях.** Харанатх, Тирувенганна-Рао (New emission spectrum of iodine in the far and vacuum ultraviolet. Haranath P. B. V., Tiruvenganna Rao P.), Current Sci., 1956, 25, № 5, 151—152 (англ.)

Сфотографирован неизвестный ранее спектр излучения паров J<sub>2</sub> вблизи λ 2500 и 1300 Å, возбужденный в ВЧ разряде и в конденсированном разряде в H-образной трубке. Всего наблюдается 8 дискретных систем полос в области 6500—1900 Å с большим числом полос в участках 4745; 4660; 4575; 3520; 3480; 2880; 2865; 2855; 2845; 2835; 2825 Å. В области λ < 2500 Å обнаружены 3 новые дискретные системы полос, простирающиеся до 1950 Å и 13 систем в области 1950—1460 Å. Часть из них совпадает с наблюдавшимися ранее в поглощении. Спектры излучения J<sub>2</sub> в области 2230—1300 Å оказываются одинаковыми для обоих примененных способов возбуждения разряда. Приведена таблица наблюдаемых систем полос и их приближенный колебательный анализ. В. Дианов-Клоков

**7176. Новый спектр излучения JCl и JBr.** Харанатх, Тирувенганна-Рао (New emission spectra of JCl and JBr. Haranath P. B. V., Tiruvenganna Rao P.), Current Sci., 1956, 25, № 6, 184—185 (англ.)

Наблюдены новые спектры излучения JCl и JBr в конденсированном и высокочастотном разрядах. Обнаружена обширная система из ~ 300 полос в области 4400—3800 Å, с отклонением в красную сторону. Спектр излучения JCl в некодированном разряде переменного тока содержит большое число непрерывных полос

в области 3700—5650 Å и две диффузные полосы в области 4620—4500 Å и около 5350 Å. В спектре JBr, возбужденном в аналогичных условиях, обнаружена система из 25 полос в области 3900—3800 Å, а также 1980—1850 Å и 1790—1740 Å. В высокочастотном разряде дискретные длинноволновые системы полос не наблюдаются ни для JCl, ни для JBr, тогда как обе коротковолновые системы обнаруживаются для обеих молекул. Проведен колебательный анализ этих систем, приводящий к значениям (см<sup>-1</sup>) для JCl: ν<sub>0,0</sub> = 23824, ω<sub>e</sub> = 173,2, χ<sub>e</sub> ω<sub>e</sub> = 1,1, ω<sub>e</sub> = 209,7, χ<sub>e</sub> ω<sub>e</sub> = 1,9; для JBr: ν<sub>0,0</sub> = 25936, ω<sub>e</sub> = 104,0, χ<sub>e</sub> ω<sub>e</sub> = 0,8, ω<sub>e</sub> = 140,0, χ<sub>e</sub> ω<sub>e</sub> = 1,9.

В. Дианов-Клоков

**7177. Спектроскопические и термодинамические свойства газообразного монофторида алюминия.** Барроу, Джонс, Смит (Spectroscopic and thermodynamic properties of gaseous aluminium monofluoride. Barrow R. F., Johns J. W. C., Smith F. J.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 7, 913—916 (англ.)

Заново исследована система A<sup>2</sup>Π — X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>AlF в излучении и поглощении. Измерения расстояния между головками полос P — Q или R — Q совместно с ранее определенными вращательными постоянными для состояния A<sup>2</sup>Π приводит к межатомному расстоянию в основном состоянии r<sub>e</sub><sup>0</sup> = 1,65 Å. По ф-ле S<sub>r,T</sub><sup>0</sup> = 11,576 + 16,014 lg T + S (колеб.) с частотой ω = 792,2 см<sup>-1</sup> и при использовании нового значения теплоты сублимации алюминия 77,4 ккал/г-атом (Brewer, Searcy, J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 5308) найдено S<sub>r,AlF</sub><sup>0</sup> = 51,41, энтр. ед. Отсюда энергия диссоциации AlF равна D<sub>0</sub><sup>0</sup> = 158,4 ккал/моль (по спектроскопич. данным D<sub>0</sub><sup>0</sup> = 167,0 ккал/моль). Наиболее близким к истинному авторы полагают среднее из этих величин: D<sub>0</sub><sup>0</sup> = 163 ккал/моль. Если считать правильным термохимич. значение, то в состоянии A<sup>2</sup>Π должен быть потенциальный максимум высотой 8 ккал. В. Дианов-Клоков

**7178. Спектры поглощения и ионизационные потенциалы бензола и гексадейтеробензола.** Уилкинсон (Absorption spectra and ionization potentials of benzene and benzene-d<sub>6</sub>. Wilkinson P. G.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 4, 917 (англ.)

С дисперсией в 1,3 Å/мм исследованы ридберговские серии в спектрах поглощения паров бензола и гексадейтеробензола. В спектрах каждого соединения были обнаружены четыре серии полос, сходящиеся к одному и тому же пределу (ионизационному потенциалу) 9,247 ± 0,002 эв (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) и 9,251 ± 0,002 эв (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>). Анализ колебательной структуры показал, что для всех ридберговских переходов характерно сочетание с колебаниями в см<sup>-1</sup>: ν<sub>2</sub> (A<sub>1g</sub>) 974 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) и 922 (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>); ν<sub>18</sub> (E<sub>2g</sub>) 696 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) и 676 (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>); ν<sub>20</sub> (E<sub>2g</sub>) 314 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) и 262 (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>). Кроме того, обнаружены комбинационные тона типа 2ν<sub>18</sub> + ν<sub>20</sub> и ν<sub>2</sub> + ν<sub>20</sub>. В целом было найдено около 120 полос поглощения, большинство из которых расшифрованы с помощью указанных колебательных частот. В. Броуде

**7179. Электронные и колебательные состояния антрацена.** Сидман (Electronic and vibrational states of anthracene. Sidman Jerome W.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 1, 115—121 (англ.)

Исследованы спектры поглощения и флуоресценции твердых р-ров антрацена в нафталине и фенантрене при 20°K. Исходя из того, что решетки антрацена и кристалла-растворителя подобны, а линии спектра поглощения узки и поляризованы, авторы делают вывод, что молекула антрацена занимает в кристалле положения, аналогичные положениям молекул р-рителя. Из полной

поляризации примесного поглощения антрацена в нафталине вдоль направления в кристалле заключается, что переход поляризован вдоль короткой оси молекулы и имеет симметрию  $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ . Наблюдена аномальная поляризация спектра флуоресценции, который в противоположность спектру поглощения полностью деполаризован при 20° К. Отмечается, что деполаризация спектра флуоресценции растет при понижении т-ры (при комнатной т-ре флуоресценция более сильна в  $b$ -компоненте, а при 20° К интенсивность ее одинакова по компонентам). Приводится анализ колебательных частот молекулы антрацена в различных агрегатных состояниях для разных электронных уровней. В. Броуде

**7180. Электронные и колебательные состояния нафтацена.** Сидман (Electronic and vibrational states of tetracene (naphthacene). Sidman Jerome W.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 1, 122—124 (англ.)

Исследованы спектры поглощения и флуоресценции твердых  $p$ -ров нафтацена (I) в антрацене (II) и нафталине (III). Концентрация I в II составляла 0,2%. Растворение I в III приводит к образованию неоднородно окрашенных кристаллов. Для исследования использовались участки кристалла с чистой желтой окраской. Если принять, что короткая ось молекулы I приблизительно параллельна короткой оси молекулы II, то наблюдаемая повышенная интенсивность в  $b$ -компоненте спектра указывает на то, что переход поляризован по короткой оси и имеет симметрию  $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ . Спектр флуоресценции, также как и в случае других твердых  $p$ -ров, частично поляризован при комнатной т-ре и полностью поляризован при 20° К. Спектры I в III заметно более дискретны, чем спектры I в II. Приведен анализ колебательных частот молекулы нафтацена. Отмечается близкое совпадение полносимметрич. частот I и II. В. Броуде

**7181. Определение симметрии второго возбужденного синглетного состояния антрацена.** Фокс, Ятсив (Symmetry assignment of the second excited singlet electronic state of anthracene. Fox David, Yatsiv Shaul), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 5, 1103 (англ.)

Проведен анализ влияния формы и размеров экситонного пакета в момент возбуждения на расщепление и сдвиг молекулярного термина в кристалле. Приняв разумные линейные размеры для экситонного пакета (40—100 Å) в кристалле антрацена, авторы находят дополнительное подтверждение для поляризации перехода 2500 Å в спектре антрацена вдоль длинной оси молекулы. В. Броуде

**7182. Низкотемпературные спектры поглощения и флуоресценции некоторых йодистых соединений.** Фергусон, Айрдейл (Low-temperature absorption and phosphorescence spectra of some iodo compounds. Ferguson J., Iredale T.), J. Chem. Soc., 1953, Oct., 2959—2966 (англ.)

Исследованы при низкой т-ре (—180°) спектры поглощения и флуоресценции  $p$ -ров йодистого метила, йодбензола,  $o$ -,  $m$ - и  $p$ -йодхлорбензолов,  $o$ -,  $m$ - и  $p$ -нитрохлорбензолов,  $m$ - и  $p$ -бромйодбензолов,  $n$ -фторйодбензола,  $o$ -,  $m$ - и  $p$ -йодбензойных  $k$ -т в петр. эфире. В  $CN_3I$  полоса отнесена к переходу  $N \rightarrow Q$ . В производных бензола полоса поглощения первого электронного перехода в бензольном кольце при введении в йодбензол второго атома галогена испытывает bathochrome смещение, растущее в ряду  $F \dots J$ . Одновременно с увеличением атомного номера заместителя наблюдается увеличение интенсивности и смещение в сторону длинных волн и для полосы второго электронного перехода. При этом положение и интенсивность

полос в орто- и мета-изомерах практически одинаковы. В спектрах поглощения пара-изомеров возрастание интенсивности и смещение заметно больше. При наличии стерич. препятствий ( $o$ -йоднитробензол,  $o$ -йодбензойная  $k$ -та) полосы смещаются в сторону коротких волн. Третья полоса поглощения (исследовалась в спектрах поглощения йодбензойных  $k$ -т и йоднитробензолов) показывает некоторое отличие в поведении от первых двух полос: bathochrome смещение растет в ряду пара > орто > мета с одновременным увеличением интенсивности. Общий характер наблюдаемых полос диффузный. Колебательная структура наблюдается лишь в немногих случаях (напр., в спектре бромйодбензола). Спектры флуоресценции изученных соединений (за исключением йодбензойных  $k$ -т) очень слабы и получаются лишь при применении широкой щели и больших экспозиций (порядка нескольких часов). Перечисленные особенности спектров объясняются влиянием близких переходов  $N \rightarrow Q_0$ , вызывающих преддиссоциацию в верхнем электронном состоянии. В. Алексанн

**7183. Спектры поглощения некоторых азотсодержащих гетероциклических соединений при низкой температуре.** Никитина А. Н., Тер-Саркисян Г. С., Оптика и спектроскопия, 1956, 1, № 3, 378—386

См. РЖХим, 1955, 33820.

**7184. Спектры поглощения трифениламина и его  $n$ -нитропроизводных в растворе чистого этанола и в присутствии алкоголята.** Бугай П. М., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 6, 1729—1733

Исследованы спектры поглощения (СП) в УФ- и видимой области трифениламина (I) и его производных 4-нитро- (II), 4,4'-динитро- (III) и 4,4',4''-тринитро- (IV) в спирте и  $p$ -ре  $C_2H_5ONa$  (РЖХим, 1953, 4566); приводятся  $\lambda$  (макс.) и  $I_{ge}$  (макс.). Найдено, что переход от спирта к  $p$ -ру  $C_2H_5ONa$  не изменяет СП I, но значительно влияет на СП II—IV, углубляя окраску  $p$ -ров. Отмечена аналогия между СП II и IV и отличие от СП III в  $p$ -ре  $C_2H_5ONa$ . Автор объясняет изменение СП усилением хиноидных структур, а сходство поведения II и IV и отличие их от III — симметрией хиноидных молекул II и IV и асимметрией для III. А. Сергеев

**7185. Ультрафиолетовые спектры некоторых производных фенола и толуола при низких температурах.** Пассерини (Spettri U. V. di alcuni fenoli e del toluolo a bassa temperatura. Passerini Riccardo), Boll. scient. Foc. chim. industr. Bologna, 1954, 12, № 2, 71—74, Gazz. chim. ital., 1955, 85, № 5-6, 737—743 (итал.)

В области 200—300 м $\mu$  при т-рах от +20 до —180° изучены УФ-спектры поглощения фенола (I),  $n$ -крезола (II), анизола (III) и толуола (IV) в  $p$ -рах. При комнатной т-ре спектр I в смеси  $CH_3OH + C_2H_5OH$  представляет собой широкую полосу, которая разрешается на 3 узких полосы при переходе к низким т-рам (—80, —110 и —180°). Эти же полосы наблюдаются и при +20°, если I растворен в менее полярном  $r$ -рителе (гексан). Спектр II также при переходе к неполярным  $r$ -рителям приобретает тонкую структуру, которая мало чувствительна к понижению т-ры. Понижение т-ры мало сказывается на спектре III. Спектр IV при —180° приобретает тонкую структуру. А. Мидкевич

**7186. Стерические эффекты в УФ-спектрах поглощения мезитилметилселенида.** Кьеричи, Лумброзо, Пассерини (Effetti sterici nell'assorbimento U. V. del mesitil-metil-seleniuro. Chierici L., Lumbroso H., Passerini R.), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1954, 12, № 3, 127—130 (итал.)

Получены УФ-спектры поглощения в спирте в области 200—350 м $\mu$  селенизола (I),  $n$ -метилселени-

зола (II), селенофенола (III), *n*-метилселенофенола (IV), 2, 4, 6-триметилселенизола (V), 2, 4, 6-триметилтиоанизола (VI) и 2, 4, 6-триметиланизола (VII). Спектры I, II, III, IV мало отличаются друг от друга по структуре и характеризуются тремя полосами поглощения с максимумами при ~214, 246 и 270 мμ, так что метильная группа в *n*-положении оказывает лишь слабое влияние. У V полоса 246 мμ смещена к 225, а полоса 270 — к 281 мμ (с понижением интенсивности). У VI и VII соответствующие полосы расположены при 223 и 265 мμ, и 215 и ~275 мμ. Авторы заключают, что сопряжение усиливается в ряду O < S < Se. В полосе поглощения VII (265—290 мμ) обнаруживается тонкая структура, характерная для мезитилена. А. Мицкевич

7187. К изучению некоторых серусодержащих органических соединений. Сообщение III. Поглощение в УФ-области и хромофорные свойства некоторых пиридилфенилсульфидов. Манджини, Пассерини (Contributo alla conoscenza dei composti solforati organici. Nota III. Assorbimento u. v. e proprietà cromoforiche di alcuni piridil-fenil-solfuri. Mangini Angelo, Passerini Riccardo), Gazz. chim. ital., 1954, 84, № 1, 36—46 (итал.). Получены УФ-спектры производных 5-нитро-2-пиридилфенилсульфона с заместителями в фенильном кольце H, CH<sub>3</sub> (*o*-, *m*-, *p*-), Cl (*o*-, *m*-, *p*-) (I) 5-нитро-2-пиридилфенилсульфида с заместителями H, CH<sub>3</sub> (*o*-, *m*-, *p*-), Cl (*o*-, *m*-, *p*-), Br (*m*-, *p*-), J (*m*-, *p*-), OCH<sub>3</sub>-*p*-, NO<sub>2</sub>-*p*- (II) и пиридилфенилсульфида с H, CH<sub>3</sub> (*o*-, *m*-, *p*-), Cl (*o*-, *m*-, *p*-), Br-*m* (III). Спектры I характеризуются наличием полос поглощения в области 220—250 и 250—300 мμ. Спектры II и III имеют полосы поглощения при 210—260, 260—280 и более 300 мμ. Приводятся кривые поглощения. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 60746. А. Мицкевич

7188. Спектры поглощения фураляза лактона. Андриано, Анжелло (Spettri di assorbimento di fural-az-lattone). Andrisano Renato, Agnello Salvatore), Gazz. chim. ital., 1955, 85, № 4, 374—380 (итал.).

Получены спектры поглощения производных фураляза лактона (I) в области 200—400 мμ с X = CH<sub>3</sub>, Cl, Br, NO<sub>2</sub> (*o*-, *m*-, *p*-). Спектры поглощения всех в-в характеризуются интенсивной и широкой полосой в интервале 380—420 мμ и второй, менее интенсивной, в области 200—300 мμ. При замещении на CH<sub>3</sub> или галогиды максимумы поглощения смещаются в длинноволновую область в порядке *n* > *o* > *m*. Введение группы NO<sub>2</sub>, особенно в *n*-положение, кроме bathochromного эффекта, существенно изменяет структуру коротковолнового максимума. Отмечается, что эти эффекты менее выражены в соединениях, в которых фурильное кольцо заменено бензольным. А. Мицкевич

7189. Анилиды кислот. III. УФ-спектры поглощения анилидов жирных кислот. Йонге, Хертог (Acid anilides. III. The ultra-violet absorption spectra of fatty acid anilides. Jonge A. P. de, Hertog W. d'en), Recueil trav. chim., 1956, 75, № 2, 85—100 (англ.).

С целью уточнения условий колич. определения анилидов жирных к-т при их хроматографировании исследованы УФ-спектры поглощения анилидов жирных к-т от C<sub>1</sub> до C<sub>18</sub> в р-рах в воде, 96% -ном C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, смесях CH<sub>3</sub>OH и H<sub>2</sub>O и диклогексане. От C<sub>10</sub> до C<sub>18</sub> исследованы только анилиды с четным числом атомов углерода. В C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH все анилиды имеют λ<sub>(макс.)</sub> 243 мμ, в диклогексане 241, в CH<sub>3</sub>OH 242, в H<sub>2</sub>O 239—240 мμ. ε<sub>(макс.)</sub> закономерно возрастает при переходе от C<sub>2</sub> к C<sub>8</sub>, что объясняется возрастающим влиянием р-рителя при уменьшении мол. веса. При переходе от воды к спирту ε<sub>(макс.)</sub>

заметно увеличивается; в водно-спирт. смесях наблюдаются соответствующие смещения λ<sub>(макс.)</sub> и изменения ε<sub>(макс.)</sub>. Показана возможность спектрофотометрич. определения анилидов непосредственно на бумаге для хроматографирования. Сообщение II, см. РЖХим, 1956, 74896. Н. Спасокукоцкий

7190. Связь между структурой органической молекулы и видимыми и ультрафиолетовыми спектрами поглощения. V. Ненасыщенные альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты. VI. *n*-Полифенил. Хираяма (化学構造と紫外可視部吸収との関係. 第5報. 共轭不飽和-アルデヒド、-ケトン及び、-カルボン酸 6 第報. p-ポリフェニル. 平山健三), 日本化学雑誌, Нихон кататсу дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 7, 678—681; 682 (япон.); J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ., 1953, C4, № 1, 81—85, 86—87 (англ.).

V. См. РЖХим, 1956, 18499.

VI. Вместо выведенного ранее ур-ния (РЖХим, 1955, 33821), для λ<sub>(макс.)</sub> *n*-полифенилов предлагается 2 других:

λ<sub>хлф</sub><sub>(макс.)</sub> = 12,98—6,51 × 0,804<sup>n</sup> дμ<sup>2</sup> и λ<sub>хлф</sub><sub>(макс.)</sub> = 10,89—4,69 × 0,650<sup>n</sup> дμ<sup>2</sup>. Параметры последнего ур-ния определены исключительно из эксперим. данных; в первом ур-нии значение *C* найдено, исходя из значений параметра *B* для сопряженных полиенов и α, ω-дифенилполиенов. Сообщение III англ. издания (или сообщение IV япон. издания) см. РЖХим, 1956, 15294, 15295.

О. Гайсинская

7191. Спектры и выход антистоксовой и стоксовой флуоресценции паров ароматических соединений. Непорент Б. С., Борисевич Н. А., Оптика и спектроскопия, 1956, 1, № 2, 143—154

Исследованы спектры и измерены абс. значения квантового выхода флуоресценции паров и р-ров некоторых фталимидов: 3-амино-, 3,6-диамино-, 3,6-тетраметилдиамино-, 3-метиламино-, 3-ацетиамидо-6-диметиламино- и 3-диметиламино-6-амино- в зависимости от длины волны возбуждающего света, т-ры и упругости паров. В случае паров наблюдается падение выхода при продвижении как в стоксову, так и в антистоксову область. Первое объясняется увеличением вероятности безызлучательных переходов при возрастании величины возбуждающего кванта света (Ж. физ. химии, 1947, 21, 1111), второе является следствием закона Вавилова о необходимости падения выхода в антистоксовой области. Исследования длительности свечения и зависимости выхода от т-ры показали, что антистоксова флуоресценция возбуждается преимущественно за счет молекул, богатых колебательной энергией, в нижнем электронном состоянии, а за излучение ответственны в основном молекулы, находящиеся в возбужденном состоянии, с малым запасом колебательной энергии. Установлено, что изменение выхода сопровождается определенными изменениями спектров флуоресценции. В отдельных случаях выходы флуоресценции паров больше, чем р-ров. В. П. Клочков

7192. Фосфоресценция кристаллического нафталина при 20°K. Влияние поверхности. Змерли, Пестей, Пестей (Phosphorescence du naphthalene cristallisé à 20°K. Effets de surface. Z merli A dan, Pestel Louise, m-me, Pestel Paul), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 24, 2822—2825 (франц.).

Исследованы спектры зеленой низкотемпературной фосфоресценции нафталина в виде 1) грубоизмельченных кристаллов, 2) мелкозернистых кристаллов, 3) толстых кристаллич. чешуек (*d* ≈ 0,2 мм), 4) очень тонких кристаллич. пластинок, полученных путем сублимации (1 < *d* < 10 μ), 5) поликристаллов, полученных и исследованных в вакууме (*p* ≈ 10<sup>-2</sup> мм рт. ст.),



6) монокристалла, полученного в вакууме, с хорошо полированными гранями. Первые пять образцов отличаются сильно развитой поверхностью. Спектры образцов, полученных различными способами, существенно различны; имеется лишь несколько общих линий. Наиболее коротковолновые линии в спектрах поликристаллич. образцов (1—5) смещены на  $\sim 1500 \text{ см}^{-1}$  в фиолетовую сторону относительно наиболее коротковолновых линий спектра монокристалла. Различие в спектрах связывается с различием в состоянии молекул нафталена на поверхности кристалла и в его объеме. Высказывается предположение об образовании на поверхности комплекса нафталин-кислород в результате освобождения двух валентностей при переходе молекулы нафталена в бирадикальное состояние. Смещение спектров, соответствующих объемному свечению (монокристаллы), объясняется тем, что возбужденные молекулы внутри кристалла находятся в хиноидной форме и имеют большие размеры, в результате чего потенциальные кривые основного и возбужденного состояний оказываются смещенными более сильно, чем в случае молекул на поверхности, связанных с кислородом и приближенно сохраняющих свои размеры при возбуждении. В этом последнем случае возможны чисто электронные переходы. Указывается, что с поверхностными явлениями необходимо считаться и при исследовании спектров поглощения кристаллов, производимом всегда с очень тонкими образцами. П. Теофилов

7193. Заключительное слово на IV Советском по люминесценции. Левшин В. Л., Изв. АН СССР, сер. физ., 1956, 20, № 5, 608

7194. Физико-химические свойства возбужденных молекул. Койдзуми (剛起分子の物理化学的性質 小泉正天), 化学, Karaku, Chemistry (Japan), 1956, 11, № 6, 6—8 (япон.) Обзор за 1955 год. Библ. 12 назв.

7195. Новые члены в потенциальной функции молекулы  $\text{Y}_2\text{X}_2$ . Келлер, Нилсен, Шаффер (New terms in the potential function of the  $\text{Y}_2\text{X}_2$  molecule. Keller Fred L., Nielsen Alvin H., Shaffer Wave H.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 1, 175—176 (англ.)

Потенциальная функция молекулы  $\text{Y}_2\text{X}_2$  была определена Шаффером и Нилсеном (Shaffer W.H., Nielsen A.H., J. Chem. Phys., 1941, 9, 847). Найдены поправки к членам третьего и четвертого порядка этой функции, изменяющие значения ранее найденных постоянных ангармоничности  $x_{34}$ ,  $x_{35}$ ,  $x_{45}$  и других постоянных потенциальной функции. В случае  $\text{C}_2\text{H}_2$  резонансное взаимодействие между  $\tilde{\nu}_3 (\Sigma_u^+ - \Sigma_g^+)$  и  $\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_4 + \tilde{\nu}_5 (\Sigma_u^+ - \Sigma_g^+)$  объясняется найденными поправками. Аналогичные поправки должны быть учтены для других молекул  $\text{Y}_2\text{X}_2$ . М. Ковнер

7196. Молекулярные силовые поля. Часть 16. Силовые постоянные некоторых нелинейных трехатомных молекул. Смит, Линнетт (Molecular force fields. Part 16. Force constants in some non-linear triatomic molecules. Smith S., Linnett J. W.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 7, 891—903 (англ.)

Силовое поле нелинейной трехатомной молекулы характеризуется четырьмя силовыми постоянными  $k_1$ ,  $k_{11}$ ,  $k_2$ ,  $k_{12}$  для определения которых имеется только три частоты колебаний. При известных частотах колебаний, расстояниях, углах и массах на основании вековых ур-ний построены графики зависимости  $k_1$ ,  $k_2/r^2$ ,  $k_{12}/r$  от  $k_{11}$  для  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{D}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{D}_2\text{Se}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}$ , причем для  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$  были использованы частоты с поправками на ангармоничность, а в остальных случаях — наблюдаемые частоты. Графики для  $k_2/r^2$  и  $k_{12}/r$  имеют вид эллипсов; таким

образом, оказывается возможным установить интервал, в котором находятся возможные значения  $k_{11}$ , а, следовательно, и других постоянных. Такие оценки сделаны для всех перечисленных выше молекул. Найденные значения  $k_1$  сравниваются с  $k_1$ , вычисленными по ф-ле  $\lg k_1 = -6 \lg r + \text{const}$ , справедливой для различных электронных состояний соответствующих двухатомных радикалов. Часть 15 см., РИХим, 1954, 30223. М. Ковнер

7197. Взаимодействие колебания и вращения в многоатомных молекулах. I. Дзета-матрицы. II. Определение коэффициентов кориолисова взаимодействия. Мил, Поло (Vibration-rotation interaction in polyatomic molecules. I. The zeta matrices. II. The determination of Coriolis coupling coefficients. Meal Janet Hawkins, Polo S. R.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 6, 1119—1125, 1126—1133 (англ.)

I. Кинетическая энергия взаимодействия определяется ф-лой  $2T = \Omega_x \omega_x + \Omega_y \omega_y + \Omega_z \omega_z$ , где  $\omega_x$  — компоненты угловой скорости и  $\Omega_x = Q_v^x Q_v^x$ ,  $Q_v^x Q_v^x$  — транспонированная матрица нормальных колебательных координат,  $Q_v$  — указанные координаты. Исследуются свойства матриц  $\zeta_v^x$ , отличных от нуля лишь в тех случаях, когда представление группы включает вращение. Для матрицы  $\zeta_v^x$  выведен ряд соотношений коммутации, позволяющих определить их собственные значения, которые равны  $+1$ ,  $-1$  и  $I_x/I_z$ ,  $I_y/I_z$  — моменты инерции. Рассмотрены примеры  $\text{H}_2\text{O}$  и молекул типа  $\text{X}_2\text{Y}_4$ . Для симметричных вольчков получены ф-лы, определяющие число корневых вида  $+1$ ,  $-1$ ,  $I_x/I_z$  для различных представлений групп  $C_n$ ,  $C_{nv}$ ,  $D_n$ ,  $D_{2d}$ ,  $C_{nh}$ ,  $D_{nh}$ ,  $D_{nd}$ .

II. Матрицы  $\zeta_v^x$ , определенные выше, не зависят от силовых постоянных. Но для конкретного вычисления их элементов служат ур-ния  $|(G^{-1})_v C_v^x - \sigma E| = |\zeta_v^x - \sigma E| = 0$ ,  $|F C_v^x - \gamma E| = |A \zeta_v^x - \gamma E| = 0$ , где  $F$ ,  $G^{-1}$  и  $A$  — матрицы потенциальной, кинетич. энергии и квадратов частот колебаний. Элементы матрицы  $C_v^x$  определяются по ф-ле  $C_{ij}^x = \sum_a m_a^{-1} [S_{ia} S_{ja}] e_a$ , где  $a = x, y, z$ ,  $m_a$  — масса атома,  $I_a$  — орт,  $s$  — векторы Вильсона. Векторы  $s$ , матрицы  $G_v$  и  $C_v^x$  вычислены для  $\text{H}_2\text{O}$ , отличные от нуля элементы матрицы  $\zeta$  имеют вид:  $(\zeta_{13}^y)^2 = [\lambda_1 - F_{11}/(G^{-1})_{11}] / (\lambda_1 - \lambda_2)$ ,  $(\zeta_{23}^y)^2 = [F_{11}/(G^{-1})_{11} - \lambda_2] / (\lambda_1 - \lambda_2)$ . Аналогичные вычисления сделаны для симметричного вольчка. В перпендикулярных полосах расстояние между линиями  $\Delta \nu_i = 2[A(1 - \zeta_i) - B]$ ,  $A$ ,  $B$  — вращательные постоянные. Если  $\zeta_i > 1 - B/A$ , то ветви  $RQ$  и  $PQ$  расположены соответственно в области более низких и более высоких частот по отношению к центру полосы. Примером служит частота  $\nu_6 \text{SiD}_3\text{H}$ . При  $\zeta_i < 1 - B/A$  имеет место противоположное расположение. Для высоких и низких частот колебаний получены приближенные ф-лы для вычисления  $\zeta$ . Вычисленные и наблюдаемые  $\zeta$  и  $\Delta \nu_i$  табулированы для многих молекул. М. Ковнер

7198. Матрицы  $D^{-1}$  и  $G^{-1}$  в теории колебаний молекул. Поло (Matrices  $D^{-1}$  and  $G^{-1}$  in the theory of molecular vibrations. Polo S. R.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 6, 1133—1138 (англ.)

Связь между декартовыми координатами в внутренних координатах определяется ф-лой  $S = Dq$ ,  $S$  и  $q$  — векторы с компонентами  $S_1, S_2, \dots, S_{3N-6}$ ,  $R_x, R_y, R_z, T_x, T_y, T_z$  и  $q_1^x, q_1^y, q_1^z, \dots, q_N^z$ ;  $S$  — естественные

колебательные координаты или координаты симметрии.  $R, T$  — координаты вращения и поступательного движения. Для атома  $a$  координата  $q_a = m_a^{1/2} p_a$ , где  $p_a$  — вектор смещения. Вектор  $q_a^0 = q_{ia} - m_a^{1/2} \tau_i - m_a^{1/2} [\delta_i r_a]$  образуют  $i$ -й столбец матрицы  $D^{-1}$ . Для вычисления по этой ф-ле не требуется обращения матрицы  $D$ . Так как  $q_{ia} = m_a^{1/2} p_{ia} \tau_i^x = a_i^x / M$ ,  $\delta_i^x = b_i^x / I_x$  ( $M$  — масса молекулы,  $I$  — момент инерции),  $a_i = \sum m_a p_{ia}$ ,  $b_i = \sum m_a [r_a p_{ia}]$  ( $r_a$  — радиус-вектор атома  $a$  в положении равновесия), то для вычисления  $q_a^0$  требуется лишь найти векторы  $p_{ia}$ . Последние могут быть вычислены по ф-лам, полученным для случаев валентных, деформационных и крутильных колебаний, а также для выхода связи из плоскости двух других связей. Выведены ф-лы для элементов матрицы кинетич. энергии  $G^{-1}$ . Вычисление по этим ф-лам не требует обращения матрицы  $G$  и выполнимо, если известны те же векторы  $p$ . Вычисление  $\rho$ ,  $D^{-1}$ ,  $G^{-1}$  рассмотрено на примере  $H_2O$ . Показан способ учета дополнительных соотношений между естественными колебательными координатами или координатами симметрии. М. Ковнер

**7199. Общая теория колебательных спектров нормальных моноалкилбензолов. Ковнер М. А., Богомолов А. М., Оптика и спектроскопия, 1956, 1, № 3, 364—373; исправление, см. там же, № 8, 1040**

Для этилбензола принята модель с симметрией  $C_{2v}$ . Вековые ур-ния для колебаний, симметричных (31) и антисимметричных (17) относительно плоскости кольца, составлены с использованием силовых постоянных бензола и этильной группы. Последние известны для парафиновых углеводородов. В результате решения вековых ур-ний определены характеристич. и нехарактеристич. частоты моноалкилбензолов. Предложена полная интерпретация колебательных спектров этилбензола и высших моноалкилбензолов (до  $C_{22}H_{38}$ ). В упрощенной модели группы  $C_6H_5$ ,  $CH_2$ ,  $CH_3$  заменены точками и в этом приближении составлено ур-ние, определяющее зависимость частот валентных колебаний  $C—C$  от числа связей  $C—C$ . При этом учтены неоднородности на концах углеродной цепочки. Вычисленные частоты сопоставлены с частотами  $C—C$ , наблюдаемыми в спектрах многих моноалкилбензолов. Все эти частоты заключены в интервале 740—1200  $cm^{-1}$ . Для расчета интенсивностей этих колебаний обобщены ф-лы, полученные Л. И. Видро и М. В. Волкенштейном (Докл. АН СССР, 1952, 85, № 6, 1243) для однородной цепочки. В предположении, что  $a'_1 = 4a'_2$  ( $a'_1, a'_2$  — производные поляризуемости связи  $C—C$  вдоль и поперек связи), вычислены относительные интенсивности различных линий  $C—C$ . Случаи отклонения наблюдаемых интенсивностей от вычисленных объяснены наложением на частоты  $C—C$  частот других колебаний. В случае длинных цепей заметной интенсивностью обладают лишь крайние частоты 1200 и 800  $cm^{-1}$ . М. Ковнер

**7200. Колебательные спектры ароматических соединений. III. Расчет и интерпретация колебательных спектров мезитилена и дурола. Ковнер М. А., Оптика и спектроскопия, 1956, 1, № 3, 348—363**

Для молекул мезитилена и дурола приняты геометрич. модели соответственно с симметрией  $C_{3h}$  и  $C_{2h}$ . Для расчета частот использованы силовые постоянные бензола и этана. Составлены и решены все вековые ур-ния. Вычисленные частоты сопоставлены с частотами, наблюдаемыми в спектрах комбинационного рассеяния, флуоресценции и в инфракрасных спектрах. На основании расчета и правил отбора предложена полная интерпретация спектров. Дана классификация

фундаментальных и составных частот по представлениям групп  $C_{3h}$  и  $C_{2h}$ . Фундаментальные частоты, кроме того, отнесены к определенным координатам симметрии. Выделены частоты колебаний фенильного кольца и метильных групп. Предвычислены неактивные частоты. Сообщение 11 см. РЖХим, 1955, 48273. М. Ковнер

**7201. Строение молекулы гексафторбензола. Делъбуи (Structure of the hexafluorobenzene molecule. Delbouille Luc), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 1, 182—183 (англ.)**

Получен спектр. комб. расс. и ИК-спектр в области 2—25  $\mu$   $C_6F_6$ . Найденные частоты, их интенсивность и поляризация свидетельствует в пользу симметрии молекулы  $D_{6h}$ . Используя упрощенную потенциальную функцию (Duchesne J., Penney W. G., Bull. Soc. roy. sci. Liège, 1939, 11, 514), автор рассчитал силовые постоянные молекулы  $f_{C-C} = 5,741$ ,  $f_{C-F} = 7,50$ ,  $f_{CCF} = 0,506$ ,  $f_{CCC} = 0,402 \cdot 10^{-8}$  дин/см. Отмечается ослабление постоянной  $f_{C-C}$  по сравнению с бензолом и усиление  $f_{C-F}$  в сравнении с  $n$ -дифторбензолом. Последнее указывает на укорочение связи  $C—F$ . Ю. Егоров

**7202. Инфракрасное поглощение разветвленных жирных кислот и их производных в области валентных колебаний  $C—H$  Гертин, Уайберли, Бауэр (Infrared absorption of branched-chain fatty acids and derivatives in the carbon-hydrogen stretching region. Guertin Donald L., Wiberley Stephen E., Bauer Walter, H.), J. Amer. Oil Chemists Soc., 1956, 33, № 4, 172—174 (англ.)**

В области валентных  $C—H$  колебаний (3—4  $\mu$ ) получены ИК-спектры следующих жирных кислот: 2-метил-, 3-метил-, 4-метил-, 5-метил-, 3,5-диметил-, 2-этил-, 3-этил-, 4-этил-, 2- $n$ -пропил-, 2-изопропил-, 3- $n$ -пропил-, 2- $n$ -бутил-, 2-втор-бутил-, 4-метилгексановых, 5-метил- и 3- $n$ -пропилгептановой, октановой и соответствующих диаломиневых мыл. Найдено, что полосы асимметричных вал. кол. групп  $CH_3$  расположены между 2954—2960  $cm^{-1}$ . В разветвленных к-тах они интенсивнее соседней полосы групп  $CH_2$  2930  $cm^{-1}$ , но если на одну группу  $CH_3$  в молекуле приходится 3 или больше групп  $CH_2$ , полоса 2930  $cm^{-1}$  интенсивнее. Исключение составляет спектр 2-метилгексановой к-ты, в котором полоса 2932  $cm^{-1}$  интенсивнее 2957  $cm^{-1}$ . Возможно, это объясняется влиянием карбоксильной группы. Наблюдались также полосы 2872 и 2860  $cm^{-1}$ , отнесенные к симм. кол. в группах  $CH_3$  и  $CH_2$  соответственно. Их интенсивность большей частью соответствовала числу указанных групп, напр., для к-т с прямой цепочкой и некоторых разветвленных ди-(2- $n$ -бутилгексаноат Al). В сильно разветвленных молекулах полос 2860  $cm^{-1}$  не найдено. Ю. Егоров

**7203. Колебания  $C—H$  в альдегидах. Эггерс, Лингрен ( $C-H$  vibrations in aldehydes. Eggers D. F., Jr, Lingren W. E.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 8, 1328—1329 (англ.)**

Получены ИК-спектры бензальдегида (I),  $n$ -хлорбензальдегида (II), пиперональдегида (III), бутиральдегида (IV) и их дейтеропроизводных (атом D в альдегидной группе). Найдено, что при дейтерировании происходит следующее смещение валентных и деформационных частот альдегидной группы: частоты 2780, 2700, 1397 (I), 2790, 2710, 1415 (II), 2750, 2715, 2650, 1391 (III) и 2785, 2690, 1385  $cm^{-1}$  (IV) понижаются до (соответственно) 2082, 2035, 1040; 2095, 2045, 1080; 2070, 2025, 1029; 2180, 2060, 1095  $cm^{-1}$ . Происхождение двух валентных частот  $C—H$  ( $C—D$ ) колебаний авторы объясняют ферми-резонансом с обертоном соответствующих деформационных колебаний. Неожиданным явилось изменение положения ряда других частот в спектре при дейтерировании, напр., для I вместо частот 1289 (сл.),



1170 (ср.), 1008 (ср.), 1205 (с.), 988 (сл.), 830 (с), 753 (оч. с.) наблюдаются в дейтероналоге 1232 (с.), 1215 (с.), 1254, 939 (сл.), 790 (с.), 733 (оч. с.). Возможно, это объясняется взаимодействием альдегидных групп с соседними атомами в молекуле. Ю. Егоров

**7204. Инфракрасные спектры жидкой и кристаллической муравьиной кислоты.** Чапман (The infrared spectra of liquid and solid formic acid. Chapman D.), J. Chem. Soc., 1956, Febr. 225—229 (англ.)

Для проверки данных о том, что молекула муравьиной кислоты (I) в кристаллич. состоянии является не димером, а полимером, получены ИК-спектры I в области 650—3500  $\text{см}^{-1}$  в жидком и кристаллич. состояниях. В ИК-спектрах жидкой I не найдено частот, обычно относимых к деф. кол. OH (1420, 1300, 935  $\text{см}^{-1}$ ) в димерах карбоновых к-т, так что жидкая I не содержит димерных молекул. В конц. р-рах I в  $\text{CCl}_4$  появляется полоса димера 927  $\text{см}^{-1}$ , которая исчезает при разбавлении, а взамен появляется полоса 1208  $\text{см}^{-1}$ , что объясняется расщеплением димеров на мономеры. Отмечается появление частот 2361, 2571, 2718  $\text{см}^{-1}$ , которые могут быть отнесены к комбинационным тонам частоты O—H 3151  $\text{см}^{-1}$  и частоты водородного мостика X—H—Y (—180  $\text{см}^{-1}$ ), наблюдаемой в спектрах комб. расщ. В кристаллич. I наблюдается значительно большее число полос, чем в жидком I, что объясняется расщеплением частот при образовании кристаллич. ячейки, состоящей из четырех молекул I. К вал. кол. O—H могут быть отнесены частоты 2921, 2744, 2562  $\text{см}^{-1}$ . Их значительное понижение (мономер 3569  $\text{см}^{-1}$ ) объясняется сокращением расстояния O—H—O до 2,58 Å. Частота C=O состоит из двух компонент 1638 и 1723  $\text{см}^{-1}$  (среднее 1680  $\text{см}^{-1}$ ). Это значение на 93  $\text{см}^{-1}$  ниже, чем в мономере. Частоты C—O повышены на 133  $\text{см}^{-1}$  до 1265, 1240, 1218  $\text{см}^{-1}$ , что указывает на сокращение расстояния C—O и двоясвязность. Ю. Егоров

**7205. Инфракрасный спектр поглощения диформилгидразина и дейтерированного диформилгидразина.** Миядзава (ジホルミルヒドラジンおよびその重水素化合物の赤外線吸収. 宮澤辰雄), 日本化学雑誌, Нихон катэку дзэсси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 3, 341—345 (япон.)

Исследованы ИК-спектры  $(\text{HCONH})_2$  (I) и  $(\text{HCOND})_2$  (II). Оценка числа основных частот, наблюдаемых в ИК-спектрах, и сопоставление с правилами отбора приводят к выводу о *транс*-конфигурации I и II. Основные наблюдаемые частоты интерпретированы следующим образом: в I 2900 [ $\nu$  (C—H)], 3100 [ $\nu$  (N—H)], 1368 [ $\delta$  (C—H)], 1610 [ $\nu$  (C=O)], 1480 [ $\nu$  (C—N)], 1229 [ $\delta$  (N—H)], 753 [ $\delta$  (C=O)], 770 [ $\rho$  (N—H)], в II 2920 [ $\nu$  (C—H)], 2250 [ $\nu$  (N—D)], 1389 [ $\delta$  (C—H)], 1605 [ $\nu$  (C=O)], 1338 [ $\nu$  (C—N)], 985 [ $\delta$  (N—D)], 751 [ $\delta$  (C=O)], > 700 [ $\rho$  (N—D)]. В области 3100—2550  $\text{см}^{-1}$  наблюдался ряд менее интенсивных полос, связанных с колебаниями N—H N—D, возникающими при образовании внутримолекулярных связей; небольшое смещение частот C=O при переходе от I к II указывает на слабое влияние на эту связь замещения на дейтерий. Предложенное отнесение хорошо согласуется с правилами хороших предвидений. При каталитич. действий водяного пара на II образуется HCONDNHCHO с частотами, отнесение которых производится путем сопоставления со спектрами I и II, а именно: 3100 [ $\nu$  (N—H)], 1462 [ $\nu$  (C—N)], 1408 [ $\delta$  (C—D)], 1360 [ $\nu$  (C—N)], 1232 [ $\delta$  (N—H)], 1100 [ $\nu$  (N—N)]. Ю. Егоров

**7206. Характеристические полосы поглощения виниловых эфиров.** Микава (Characteristic absorption bands of vinyl ethers. Mikawa Yukio), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 1, 110—115 (англ.)

Исследуются ИК-спектры метил-, этил-, *n*-пропил-,

изопропил-, *n*-бутил-, 2-этилгексил, бензил- и фенилвиниловых эфиров, а также этилвинилтиозофира в области 650—4000  $\text{см}^{-1}$ . Сопоставление спектров позволяет установить следующие характеристики. частоты, относящиеся к колебаниям в группе —O—CH=CH<sub>2</sub>: три частоты в области 3000—3125  $\text{см}^{-1}$  (вал. C—H группы —CH=CH<sub>2</sub>), 1615  $\pm$  5 (вал. C=C), 1321  $\pm$  2 (деф. CH группы —CH=), 1203  $\pm$  2 (вал. C—O), 965  $\pm$  5 (непл. деф. группы —CH=), 815  $\pm$  5 (то же в группе =CH<sub>2</sub>). Указывается, что в области 1600  $\text{см}^{-1}$  наблюдаются две частоты, из которых одна принадлежит колебаниям C=C, а другая (с большей частотой, но менее интенсивная) — обороту неплоского деформационного колебания у 815  $\text{см}^{-1}$ . В тиозфире частота C=C расположена у 1585  $\text{см}^{-1}$  и является одиночной. Снижение частоты C=C до 1615  $\text{см}^{-1}$  с одновременным повышением частот C—O до 1203  $\text{см}^{-1}$  объясняется смещением электронов от атома O к не связанному с ним атому C винильной группы. Ю. Егоров

**7207. Инфракрасный спектр кристаллической двуокиси серы.** Уинер, Никсон (Infrared spectrum of solid sulfur dioxide. Wiener Robert N., Nixon Eugene R.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 1, 175 (англ.)

В ИК-спектре кристаллич. SO<sub>2</sub> (при *т-ре* —180°) найдены частоты 521 ( $\nu_2$ ), 1142 ( $\nu_1 - \nu'$ ), 1147 ( $\nu_1$ ), 1316 ( $\nu_3 - \nu''$ ), 1308 и 1330 ( $\nu_3$ ), 2436 и 2460 ( $\nu_1 + \nu_2$ ). Так как, согласно рентгенографии, данным, молекула SO<sub>2</sub> в кристаллич. решетке занимает положение с симметрией C<sub>2v</sub>, в области 1147  $\text{см}^{-1}$  ожидалась одна частота и в области ~1300  $\text{см}^{-1}$  — две. На опыте наблюдаются две и три частоты соответственно. Лишние частоты интерпретируются как разностные тона частот  $\nu_1$  и  $\nu_2$  с трансляционным  $\nu'$  и крутильным ( $\nu''$ ) колебаниями решетки. Величины опытных значений  $\nu' = 5$ ,  $\nu'' = 14$   $\text{см}^{-1}$  хорошо соответствуют ожидаемым из расчета 2( $\nu'$ ) и 17  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu''$ ). Ю. Егоров

**7208. Исследование инфракрасных спектров поглощения комплексных ионов в водных растворах. II. Комплексные цианиды Cu(I+)** в водных растворах. Пеннеман, Джонс (Infrared absorption studies of aqueous complex ions. II. Cyanide complexes of Cu (I) in aqueous solutions. Penneman Robert A., Jones Llewellyn H.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 2, 293—296 (англ.)

Исследован ИК-спектр поглощения системы KCN—CuCN—H<sub>2</sub>O. Доказано присутствие трех комплексных ионов Cu(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cu(CN)<sub>3</sub><sup>2-</sup> и Cu(CN)<sub>4</sub><sup>3-</sup>, характеризующихся полосами поглощения соответственно при ( $\text{см}^{-1}$ ) 2125, ( $\epsilon$  165  $\pm$  25 л/моль см), 2094 (1090  $\pm$  10) и 2076 (1657  $\pm$  15). Для Cu(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> и Cu(CN)<sub>3</sub><sup>2-</sup> определены значения констант диссоциации при 29 и 25°, и для трех определены значения свободных энергий образования. Получено соответственно 58,5; 91,8 и 129 ккал/моль. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 164. В. Александров

**7209. Об инфракрасном спектре поглощения ферроцианида калия.** Боинно, Фаббри (Sullo spettro di assorbimento nell'ultraso del ferrocianuro di potassio. Bonino G. B., Fabbri Gianfranco), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1955 (1956), 19, № 6, 386—390 (итал.)

Получены ИК-спектры K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (I) и K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]·3H<sub>2</sub>O (II) в вазелиновом масле. Найдено 28 полос в I и 21 полоса в II. Полосы, которые отсутствуют в I и присутствуют в II, вызваны поглощением H<sub>2</sub>O (3440, 3515  $\text{см}^{-1}$  вал. кол. OH; 1649, 1625  $\text{см}^{-1}$  деф. кол. H<sub>2</sub>O). С. Самойлов

**7210. О применении инфракрасной спектроскопии в исследованиях по атомной энергии.** Гонт (Some aspects of infra-red spectrometry in atomic energy.

Gaunt J.), J. Appl. Chem., 1956, 6, № 7, 277—281 (англ.)

Описаны применения ИК-спектров для определения структуры  $UF_6$  и для анализа смесей  $H_2O-D_2O$ .

7211. Кинетическая интерпретация температурной зависимости инфракрасного поглощения. Браун (Kinetic interpretation of the temperature dependence of infrared absorption. Brown Theodore L.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 6, 1281—1282 (англ.)

Предпринята попытка объяснить наблюдающуюся зависимость интенсивности ИК-полос поглощения от температуры соударениями соседних молекул (РЖХим, 1955, 54432, 1956, 74145). По Рамзи (Ramsay D. A., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 72)  $\lg(I_0/I) = A/[(v-v_0)^2 + b^2]$ , откуда  $\lg(I_0/I)_{\text{макс.}} = 4A/(\Delta v_{1/2})^2$ , где  $\Delta v_{1/2} = 1/\pi\tau$ ;  $\tau$  — время между двумя столкновениями, равное  $(2p/3) \cdot [\pi M / 2RT]^{1/2}$ , так что  $\lg(I_0/I)_{\text{макс.}} = 8A\pi^2 p^2 M / 9RT$  и для максимума полос поглощения линейная зависимость  $\lg(I_0/I)$  от  $1/T$ , а интегральная интенсивность  $\int_{-\infty}^{\infty} \lg(I_0/I) dv = 2\pi A / \Delta v_{1/2}$  уменьшается при повышении температуры, что подтверждается эксперим. данными (РЖХим, 1955, 54432). Расхождения для циклогексана, возможно, связаны с неправильным учетом крыльев полосы. Е. Покровский

7212. Некоторые замечания о спектре комбинационного рассеяния твердого пятихлористого фосфора. Гердинг, Хаутграф (Some remarks on the Raman spectrum of solid phosphorus pentachloride. Gerding H., Houtgraaf H.), Recueil trav. chim., 1955, 74, № 1, 5—14 (англ.)

Для того, чтобы установить, имеет ли молекула  $PCl_5$  в твердом состоянии структуру  $[PCl_4]^+[PCl_6]^-$ , как это следует из данных рентгеноструктурного анализа, авторами был произведен расчет колебательных частот для слегка искаженного тетраэдра  $PCl_4^+$  и октаэдра  $PCl_6^-$  с предложенными ранее силовыми полями (Heath D. F., Linnett J. W. Trans. Faraday Soc., 1948, 44, 561, 873, 878; Kohlrausch K. W. F., Hand- und Jahrbuch chem. Phys. 1943, 9, Abschn. 6, 163). Путем сопоставления с частотами, наблюдающимися в спектре комб. расс., было установлено, что, вероятно, попу  $PCl_4^+$  соответствуют частоты 173, 244, 451 ( $\nu_1$ ) и 627  $cm^{-1}$ , а попу  $PCl_6^-$  244, 285 и 358 ( $\nu_1$ )  $cm^{-1}$ . Приводятся значения силовых постоянных, вычисленных из расстояний P—Cl в  $PCl_4^+$  и  $PCl_6^-$  по правилу Бэдгера. Е. Покровский

7213. Спектры комбинационного рассеяния комплексных анионов галогенов кадмия и ртути в растворе. Ролф, Шенпарт, Вудфорд (Raman spectra of complex cadmium and mercuric halide anions in solution. Rolfe J. A., Sheppard D. E., Woodward L. A.), Trans. Faraday Soc., 1954, 50, № 12, 1275—1283 (англ.)

Получены спектры комб. расс. водн. р-ров  $MX_2 + n KX$  с  $M = Cd$  или  $Hg$ , а  $X = J, Br, Cl$ . В р-рах  $CdJ_2 + n KJ$  при  $n = 2$  наблюдались линии 147, 117, 45 и 37  $cm^{-1}$ , а у  $CdBr_2 + 2KBr$  185, 167 и 62  $cm^{-1}$ . У  $CdCl_2 + 2KCl$  никаких линий комб. расс. не наблюдалось в  $HgJ_2 + n KJ$ , найдена сильная линия у 122  $cm^{-1}$  и слабая у 50  $cm^{-1}$ , а в  $HgBr_2 + n KBr$  у 166  $cm^{-1}$ , и в  $HgCl_2$  при избытке KCl наблюдалась слабая линия 269  $cm^{-1}$ . Так же были получены спектры систем  $Cd$  и  $Hg$ , содержащих одновременно и йодиды и бромиды, при их общем постоянном кол-ве, но различных относительных конц-ях  $I/Br$ . Анализ полученных спектров показывает, что в таких р-рах с двумя галогенами присутствуют анионы типов  $MJ_3Br_2^-$ ,  $MJ_2Br_3^-$  и  $MJBr_4^-$ . В р-рах с одним

галогеном спектр соответствует анионам типа  $MX_4^-$ , имеющим тетраэдрич. симметрию. Е. Покровский

7214. Спектры комбинационного рассеяния жидкого и твердого водорода. Аллин, Фелдман, Уэлш (Raman spectra of liquid and solid hydrogen. Allin Elizabeth J., Feldman T., Welsh H. L.), J. Chem. Phys. 1956, 24, № 5, 1116—1117 (англ.)

Исследованы спектры комб. расс. жидкого и твердого обычного водорода и параводорода. В  $H_2$  наблюдались линии  $S(0)$ ,  $S(1)$  и  $Q(1)$ ; в  $n-H_2$  линии  $S(0)$  и  $Q(0)$ . Найдены значения вращательных постоянных для жидкого и твердого состояния соответственно (в  $cm^{-1}$ ):  $\nu_0$  4150,4 и 4150,4;  $B_0$  59,6 и 59,5;  $B_1$  56,5 и 56,2;  $D$  0,05 и 0,04. Обнаружено различие в полуширине  $Q$ -линий ( $\sim 2 cm^{-1}$ ) и  $S$ -линий ( $\sim 10 cm^{-1}$ ) для нормального  $H_2$ . Полуширина линии  $S(0)$   $n-H_2$  4,5  $cm^{-1}$ . Т. Бирштейн

7215. Спектр DCl в ближней инфракрасной области.

Ван-Хорн, Хаус (Near infrared spectrum of DCl. Van Horne B. H., Hause C. D.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 1, 56—59 (англ.)

Вновь исследованы с высокой дисперсией первый (2—0) и второй (3—0) обороты колебательной полосы DCl в области 2,4 и 1,6  $\mu$ . Приведена таблица наблюдаемых линий. Найденные на основании спектра молекулярные константы (первая цифра  $DCI^{10}$ , вторая  $DCI^{17}$ ): ( $B_e$  5,449; 5,432  $cm^{-1}$ ;  $I_e$  5,135 $\cdot 10^{-40}$ ; 5,151 $\cdot 10^{-40}$   $e cm^2$ ;  $e$  1,274 $_4$ ; 1,274 $_5$  A;  $\omega_e$  2144,77; 2141,20;  $\omega_e x_e$  26,92; 26,99;  $\omega_e y_e$  0,036; 0,063  $cm^{-1}$ ) хорошо совпадают с вычисленными, исходя из данных для HCl. В. Дьянов-Клюков

7216. Исследование полуширины микрорадиоволновых линий поглощения аммиака. Колосов А. А., Мясников Л. Л., Оптика и спектроскопия, 1956, 1, № 3, 374—377

Исследован инверсионный спектр аммиака в диапазоне 2 $\cdot 10^{10}$ —3 $\cdot 10^{10}$   $cy$ . Для состояний  $J, K = 1,1$ ; 9,8; 3,3 и 4,4, определены эффективные диаметры столкновений и исследована зависимость полуширины линий  $\Delta\nu$  от давления  $p$  в интервале  $10^{-1}$ — $10^{-3}$  мм рт. ст. При  $p = 10^{-1}$ — $10^{-2}$  мм рт. ст.  $\Delta\nu$  изменяется в соответствии с эмпирич. ф-лой  $\Delta\nu = 28 p (288/T) [K^2/J(J+1)]^{1/2}$  (Beane V., Penrose R. P., Phys. soc., 1948, 60, 540). Для более низких  $p$  согласие нарушается, по-видимому, вследствие эффекта Доплера. Обнаружено уменьшение  $\Delta\nu$  при уменьшении интенсивности линий. Найдено, что  $\Delta\nu$  спутников линий, обусловленных квадрупольным моментом  $N^{14}$ , одного порядка с  $\Delta\nu$  основной линии. Т. Бирштейн

7217. Резонансные переходы в экспериментах с молекулярным пучком I. Общая теория переходов во вращающемся магнитном поле. Салуэн (Resonance transitions in molecular beam experiments. I. General theory of transitions in a rotating magnetic field. Salwen Harold), Phys. Rev., 1955, 99, № 4, 1274—1286 (англ.)

Для определения вероятностей перехода между состояниями атомной или молекулярной системы, на которую одновременно воздействуют постоянное магнитное поле и вращающееся относительно него с постоянной угловой скоростью магнитное поле постоянной амплитуды, построено временное у-ние Шредингера. Переходы к вращающейся системе координат, автор приводит задачу к стационарной, сводящейся к определению собственных значений преобразованного гамильтониана  $\mathcal{H}'$ . В случае нормального эффекта Зеемана, когда гамильтониан системы  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + (g\mu_0/\hbar)(H_x J_x + H_y J_y)$ , ( $\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_0 + g\mu_0 H_z J_z/\hbar$ ;  $J$  — характеризует момент всей системы;  $\mathcal{H}_0$  — невозмущенный гамильтониан) диагональные элементы  $\mathcal{H}'$  в собственном представлении  $\mathcal{H}_1$

равны  $E_0(\gamma, j) + m\hbar(g(\gamma, j)\mu_0H_z/\hbar - \omega)$  ( $E_0$  собственное значение  $H_0$ , характеризующееся квантовыми числами  $\gamma, j$ ;  $J^2 = \hbar^2 j(j+1)$ ). Они совпадают для данных  $\gamma, j$  при  $\omega = g(\gamma, j)\mu_0H_z/\hbar$ , являющейся частотой резонанса. Настоящий метод дает в этом случае решение, согласующееся с ранее полученным (Bloch F., Rabi I. I., Revs Mod. Phys., 1945, 17, 237), однако более удобное для интегрирования при учете распределения скоростей частиц. Метод применен также в случае, когда частоты переходов с одного из уровней на другие различны. Приближенное решение находится путем использования теории возмущений для случая двух почти вырожденных невозмущенных состояний, энергия которых отлична от энергии остальных состояний. Найдена вероятность переходов в случае многоквантовых переходов. Полученная ф-ла аналогична обычной ф-ле Рэби, но содержит множитель  $|m_a - m_b|$  в аргументе  $\sin^2$ . Это эквивалентно сужению линий, отвечающих многоквантовым переходам, в  $|m_a - m_b|$  раз благодаря замене времени перехода  $\tau$  в ф-ле Рэби на  $|m_a - m_b| \tau$ . Соответствующее сужение линий наблюдалось экспериментально (РЖХим, 1956, 3180). Т. Бирштейн

**7218.** Чисто квадрупольные спектры фосфонитрилхлоридов. Негита, Сатоу (Pure quadrupole spectra of phosphonitrile chlorides. Negita Hisao, Satou Sumio), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 3, 621—622 (англ.)

Исследованы квадрупольные спектры  $\text{Cl}^{35}$  в  $(\text{PNCI}_2)_3$  (I) и  $(\text{PNCI}_2)_4$  (II) при комнатной т-ре. В I обнаружены 4 линии; интенсивности крайних линий одинаковы и превышают интенсивности средних, так что каждая из крайних линий обусловлена двумя атомами Cl, а каждая из средних — одним. По-видимому, в кристалле I сохраняется структура плоского кольца. В II наблюдаемые 4 линии имеют одинаковую интенсивность; эти линии отстоят друг от друга на больших расстояниях и группируются в 3 группы (1, 2, 1), что согласуется с образованием производного  $\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_6$ . Т. Бирштейн

**7219.** Ядерные квадрупольные спектры  $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -гексахлорциклогексанов. Дюшен, Монфис, Деппире (Spectres nucléaires quadrupolaires des  $\beta$ -,  $\gamma$  et  $\delta$  hexachlorocyclohexanes. Duchesne Jules, Monfils André, Depireux Joseph), C. r. Acad. sci., 1956, 243, № 2, 144—145 (франц.)

Наблюдался чисто квадрупольный резонанс ядер  $\text{Cl}^{35}$  в трех стереоизомерах  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_6$  (I). В  $\beta$ -I наблюдается одна линия, в  $\gamma$ -I шесть, в  $\delta$ -I шесть. Спектры указывают на то, что в молекуле  $\beta$ -I все атомы хлора эквивалентны, а в  $\gamma$ - и  $\delta$ -I существует по шесть различных (неэквивалентных) положений Cl. Авторы считают, что частота квадрупольного резонанса может быть связана с длиной и степенью ковалентности связи C—Cl. Л. Шекун

**7220.** Чистоквадрупольный спектр изомеров гексахлорциклогексана. Морино, Миягава, Тиба, Симодзава (Pure quadrupole spectra of the isomers of benzene hexachloride. Morino Yonezo, Miyagawa Ichiro, Chiba Takehiko, Shimozawa Takashi), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 1, 185 (англ.)

При комнатной т-ре исследованы чистоквадрупольные спектры ядер  $\text{Cl}^{35}$  в  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ - $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_6$  в области 34—38 Мгц. При сопоставлении полученных данных со спектрами других хлорированных углеводородов обнаруживается убывание константы квадрупольного взаимодействия с возрастанием дипольного момента связи C—Cl. Поскольку изомеры  $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$  имеют структуру:  $\alpha$ —AA'BB'BB',  $\beta$ —BB'BB'BB',  $\gamma$ —AA'BB'BB',  $\delta$ —BB'BB'BB', свободная молекула  $\alpha$ -изомера имеет 3 различные связи

C—Cl,  $\gamma$ - и  $\delta$ -4, тогда как в  $\beta$ -изомере все связи эквивалентны. Кол-во линий в спектрах (1 у  $\beta$ , и 5 или 6 у остальных изомеров) превышает число неэквивалентных положений Cl в свободных молекулах (кроме  $\beta$ -изомера). Это вызвано действием межмолекулярных сил в кристаллах. Спектры  $\alpha$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -изомеров не состоят соответственно из трех и четырех групп близко расположенных друг к другу линий. Это значит, что межмолекулярные взаимодействия сравнимы с внутримолекулярными. Л. Шекун

**7221.** Релаксация в квадрупольном резонансе, вызванная заторможенным вращением. Зейден (Relaxation par semi-rotations en résonance quadrupolaire. Seiden Joseph), Arch. sci., 1956, 9, fasc. spécial 165 (франц.)

Заторможенное вращение группировок, содержащих резонирующие ядра, создает релаксационный механизм, который при достаточно высоких т-рах может стать преобладающим. Время релаксации будет зависеть от взаимной ориентации осей тензора градиента электрич. поля в различных положениях, которые может занимать группировка. Изучение релаксации может дать сведения о равновесных положениях резонирующих ядер. Л. Шекун

**7222.** Примеси в квадрупольном резонансе и динамика кристаллической решетки. Дрейфус, Дотрепп (Les impuretés en résonance quadrupolaire et la dynamique des réseaux cristallins. Dreyfus Bernard, Dautreppre Daniel), Arch. sci., 1956, 9, fasc. spécial, 160—161 (франц.)

Ранее было обнаружено (РЖХим, 1956, 64254, 64255), что добавление небольшого кол-ва  $n$ - $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$  в  $n$ - $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  сильно расширяет линию чисто квадрупольного резонанса ядра  $\text{Cl}^{35}$  и немного сдвигает резонансную частоту. Авторы рассматривают возможную причину этого явления: введение молекул примеси изменяет характер связи C—Cl, что приводит к изменению градиента электрич. поля у ядер Cl и, следовательно, к изменению положения и формы линий. Однако небольшие силы взаимодействия в молекулярных кристаллах не могут объяснить такого сильного влияния примесей. Предлагается следующее объяснение: введение примеси изменяет амплитуду колебаний молекул основного в-ва, а это по теории Байера вызывает явления, наблюдаемые на опыте. Расчеты, проведенные авторами (РЖХим, 1956, 64256), дают приемлемый порядок величины эффекта. Л. Шекун

**7223.** Исследования аномальной парамагнитной резонансной дисперсии и поглощения в кристаллических порошках. Лутце (Beiträge zur anomalen paramagnetischen Resonanzdispersion und -absorption in Kristallpulvern. Lütze Erich), Z. phys. Chem., 1956, 8, № 1-2, 32—66 (нем.)

Описана методика измерений резонансной дисперсии и поглощения на частоте  $\sim 9200$  Мгц с порошкообразными образцами, позволяющая полностью избежать наложения дисперсии и поглощения друг на друга. Исследовано влияние дегидратации  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (I) на форму кривой электронного парамагнитного поглощения ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . В I кривая парамагнитного резонанса (КПР) асимметрична с признаками структуры при  $H$  3200 гс и  $g = 2,19$ . В  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  асимметрия КПР уменьшается, а структура исчезает. В  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (II) КПР сильно асимметрична с  $g = 2,09$  и с признаками структуры при 3200 гс. После прокалывания II (удаляется  $\text{H}_2\text{O}$ , а возможно, и часть  $\text{NH}_3$ ) структура исчезает; КПР остается асимметричной.  $g$ -Фактор в I и II от содержания воды не зависит, а ширины КПР после прокалывания увеличиваются. Весьма широкие КПР были наблюдаемы в следующих солях (в скобках приведены  $g$ -факторы):  $\text{RClO}_4$  (2,17),  $\text{RBr}_2$  (2,16),  $\text{RJ}_2$  (2,14) с  $\text{R} = \text{Ni}(\text{NH}_3)_6$ .



а также в  $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (1,97). Исследованы растворимые и не растворимые в воде формы берлинской лазури (III) и турбулентной сини. Резонанс дала только нерастворимая III. Кривая очень широкая,  $g = 2,06$ . Свободный радикал  $1,3,5\text{-R}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{O}^\bullet$ , где  $\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , дал линию с  $g = 1,99$ , шириной 13  $\text{гс}$  и заметным нулевым поглощением. Измерялись полуширины и площади КНР в  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (IV),  $\text{FeF}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$  (V) и I. Приведены дисперсионные кривые для I, IV и V. В I максимум кривой, расположенный в больших полях, обнаруживает структуру. У  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ni}$  (фталопианин)  $(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCO}_3$ ,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$ ,  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  и  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{J}_3$  не наблюдалось резонансного поглощения.

Л. Шекун

**7224. Ядерный магнитный резонанс как метод обнаружения явлений релаксации молекул, адсорбированных на поверхности.** Фускилло, Астон (Nuclear magnetic resonance as a method for detecting relaxation phenomena of molecules adsorbed on surfaces. Fuschillo N., Aston J. G.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 6, 1277—1278 (англ.)

Исследован протонный резонанс в воде, адсорбированной на поверхности  $\text{TiO}_2$ . При покрытии в  $\sim 0,1$  монослой ширина резонансной линии 1,1  $\text{гс}$  при  $26^\circ\text{C}$ , при бимолекулярном покрытии 0,5  $\text{гс}$ . По-видимому, наблюдаемая ширина линии обусловлена небольшим временем релаксации молекул воды для процесса либрации. В случае протонного резонанса метана, адсорбированного на поверхности  $\text{TiO}_2$ , ширина линии при мономолекулярном слое 0,3  $\text{гс}$  при  $86,5^\circ\text{K}$ , что указывает на малое время релаксации для процесса ориентации молекул на поверхности. Т. Бирштейн

**7225. Двадцать лет исследований по магнитному резонансу в Голландии.** Гортер (Vingt années de recherches aux Pays-Bas sur les résonances magnétiques. Gorter C. J.), Arch. Sci., 1956, 9, fasc. special, 195—211 (франц.)

Доклад о работах автора и его сотрудников.

У. Копвиллем

**7226. Некоторые работы по ядерному парамагнитному резонансу, выполненные в Лейпциге.** Лёше (Quelques travaux sur la résonance paramagnétique nucléaire effectués dans l'Institut de physique de Leipzig. L ö s c h e A.), Arch. sci., 1956, 9, fasc. special, 229—238 (франц.)

Доклад о работах автора и сотрудников. Библ. 10 назв.

У. Копвиллем

**7227. Дипольный момент и диэлектрическая постоянная никотина.** Шека П. А., Карлышева К. Ф., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 6, 1316—1318 (рез. англ.)

Диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) никотина, измеренная методом биений в интервале  $\theta$ -р  $20$ — $90^\circ$ , меняется от 8,937 до 7,265. Кривая зависимости диэлектрич. проницаемости от  $\theta$ -ры вогнута к оси  $\theta$ -р, что связано с уменьшением степени ассоциации молекул никотина при повышении  $\theta$ -ры. Из концентрационной зависимости  $\epsilon$  и плотности в бензоле найдено  $P_\infty = 198 \text{ см}^3$ , а  $P_{E+A} = 52,2 \text{ см}^3$  при  $P_E = MR_\infty$ , так что  $P_{(op.)} = 145,8 \text{ см}^3$  и  $\mu = 2,62 \text{ D}$  (при  $20^\circ$ ).

М. Луферова

**7228. Диэлектрические свойства некоторых органических молекул в  $\alpha$ -диапазоне.** Сривастава, Сваруп (Dielectric properties of some organic molecules at  $\alpha$ -band frequencies. Srivastava G. P., Swarup Shanker), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B—C) 15, № 5, B231—B232 (англ.)

Методом стоячих волн измерена электр. восприимчивость  $\delta = (\epsilon' - 1)$  газообразных  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,

$\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  и фреона в 3-см диапазоне длин волн в интервале давлений  $p$  10—76  $\text{см рт. ст.}$  Для всех в-в обнаружена линейная зависимость  $\delta$  от  $p$ .

Т. Бирштейн

**7229. Диэлектрическая постоянная и давление паров пентаборана.** Уэрт, Палмер (Dielectric constant and vapor pressure of pentaborane. Wirth Henry E., Palmer Emiel D.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 7, 914—916 (англ.)

Исследован образец пентаборана (I) чистотой 99,9 мол. %, т. пл.  $226,41 \pm 0,2^\circ\text{K}$ . Диэлектрич. постоянная  $\epsilon$  изменяется в интервале  $226,4$ — $298^\circ\text{K}$  от 53,1 до 21. Дипольный момент I составляет 3,37 D при  $298^\circ\text{K}$  и 4,54 D при  $226,4^\circ\text{K}$ . В твердом I  $\epsilon$  быстро уменьшается и при  $200^\circ\text{K}$  составляет  $\sim 3$ . Кривые  $\epsilon - T$  свидетельствуют о наличии медленного перехода 1-го рода в твердом I в интервале  $130$ — $140^\circ\text{K}$ ; в высокотемпературной форме возможно свободное вращение. Давление паров I в интервале  $226,4$ — $298^\circ\text{K}$  табулировано и выражено ур-нием  $\lg p_{\text{MM}} = 9,96491 - 1951,14/T - 0,0036884 T$ .

В. Колесов

**7230. Парахор и  $\pi$ -связи в соединениях кремния.** Мак-Дермид (Parachor and  $\pi$ -bonding relationships in silicon compounds. MacDiarmid Alan G.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, № 5-6, 323—324 (англ.)

Капиллярным методом измерено поверхностное натяжение  $(\text{SiH}_3)_2\text{S}$   $\gamma = 22,31 \text{ дин/см}$  при  $18^\circ$  и вычислен парохор  $P = 221,3$ . Полуценное значение  $P$  хорошо согласуется с аддитивным, если использовать значение  $P$  полярной связи  $\text{Si}-\text{H}$  ( $P$  (ад.) 223,2), и, таким образом, подтверждает гипотезу о необходимости введения двух значений  $P$  связей  $\text{Si}-\text{H}$  — полярной и неполярной — в зависимости от того, с каким еще атомом связан Si (РЖХим, 1955, 33870). Необходимость использования для  $(\text{SiH}_3)_2\text{S}$  парохора полярной связи  $\text{Si}-\text{H}$  указывает на то, что связи SiS частично включают  $\pi$ -связи. Для связи  $\text{Si}-\text{S}$  получено значение  $P = 23,4$ .

В. Казакова

**7231. О парохоре и молекулярной рефракции. Талати** (A note on parachor and molecular refractivity. Talati A. M.), J. Indian Chem. Soc., 1956, 33, № 4, 303—304 (англ.)

Вычислены отношения парохора к молекулярной рефракции  $[P]/[R]$  для большого числа соединений типа  $\text{RX}$ , где R — алкильная группа, а X — Cl, Br, J, H, OH, SH и  $\text{NH}_2$ . Замечено, что: 1)  $[P]/[R]$  для ряда алкилмеркаптанов и алкилбромидов величина постоянная, равная соответственно 8,50 и 8,60; 2) с увеличением мол. веса  $[P]/[R]$  для алкилхлоридов, спиртов, аминов и  $n$ -парафинов убывает, а для  $n$ -алкилнитридов возрастает. Автор предлагает вычислять  $[P]/[R]$  по ф-лам: для алкилмеркаптанов  $[P]/[R] = 8,5[\sum n\nu Z]/[\sum n\nu(A-Z)]$ , а для всех остальных соединений  $[P]/[R] = 8,6[\sum n\nu Z + \sum a]/[\sum n\nu(A-Z)]$ , где  $n$  — число атомов элементов, кроме H, A — атомный вес и Z — порядковый номер,  $\nu$  — валентность и «a» — величина, постоянная для каждого элемента: C + 8N — 1, O + 1, Cl 0, J 0, Br + 2.

В. Казакова

**7232. Поворотная изомерия в 1,2-дибром-2,2-дифторэтано.** Кагарайс (Rotational isomerism in 1,2-dibromo-2,2-difluoroethane. Kagarise R. E.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 6, 1264—1265 (англ.)

Для изучения поворотной изомерии в 1,2-дибром-2,2-дифторэтано получены спектр комб. расс. жесткости с определениями относительных интенсивностей и степеней деполаризации и ИК-спектр в жидком и твердом состояниях. При переходе от жидкого к твердому состоянию наблюдалось исчезновение полос поглощения 978, 1084, 1166, 1420  $\text{см}^{-1}$ , которые приписаны менее устойчивому изомеру. Разность энергий между поворот-



ными изомерами, определенная из соотношения интенсивностей полос поглощения 754/728 при семи различных  $\tau$ -рах (от 26 до 162°), равна в парах  $710 \pm 50$  кал/моль и в жидкости при десяти различных  $\tau$ -рах (от -30 до +75°)  $1020 \pm 50$  кал/моль. Установить, какой из изомеров (*транс*- или *повернутый*) является более устойчивым, не удалось.

Е. Покровский  
7233. О природе внутримолекулярной водородной связи. Шигорин Д. Н., Шемякин М. М., Шукина Л. А., Колосов М. Н., Менделевич Ф. А., Докл. АН СССР, 1956, 108, № 4, 672—675

Исследованы ИК-спектры поглощения соединений с внутримолекулярной водородной связью (ВС) с разной степенью участия в ней  $\pi$ -электронов группы  $\text{C}=\text{O}$  и сопряженных с ней кратных связей всей молекулы. Измерена частота вал. кол. групп  $\text{O}-\text{H} \dots$  (первая цифра в скобках в  $\text{см}^{-1}$ ) и их смещения в сторону длин волн по сравнению с неассоциированными группами  $\text{OH}$  (вторая цифра в скобках), а также вычислены энергии ВС (Badger R. M., Bauer S. H., J. Chem. Phys., 1937, 5, 839) (третья цифра в скобках в ккал), доля энергии  $\pi$ -электронного взаимодействия от общей энергии ВС в % (РЖХим, 1956, 60822) (четвертая цифра в скобках) и межатомные расстояния  $\text{O} \dots \text{H}$ , полученные из стандартных значений длин связей и углов между ними (пятая цифра в скобках в Å) для монометилового эфира этиленгликоля (I) в парах при 120—122° (3665; 0; 0; 0; —), I в  $\text{CCl}_4$  (II) 1: 400 (3605; 60; 0,96; 0; 1,80), фенола в II 1: 400 (3605; 0; 0; 0; —), гваякола в II 1: 400 (3530; 55; 0,90; 0; 2,20), оксотеона в II 1: 400 (3475; 147; 2,38; 59,7; 1,95), бензоина в II 1: 400 (3468; 147; 2,39; 60,0; 1,95), 2-оксим-1,4-нафтохинона в II 1: 600 (3403; 182; 2,98; 67,8; 2,25), 2-метил-3-оксим-1,4-нафтохинона в II 1: 400 (3398; 187; 3,07; 68,7; 2,25), 2-бензил-3-оксим-1,4-нафтохинона в II 1: 600 (3395; 190; 3,11; 69,1; 2,25), 2-( $\beta$ -нафтил)-3-оксим-1,4-нафтохинона в II 1: 600 (3370; 215; 3,52; 72,7; 2,25),  $\beta$ -метилтрололона в II 1: 400 (3116; 504; 8,19; 88,2; 2,25), монометилового эфира триметиленгликоля (III) в парах при 160° (3650; 0; 0; 0; —), III в II 1: 400 (3580; 70; 1,12; 0; 1,65),  $\alpha$ -метоксibenзилового спирта (IV) в парах при 163—164° (3652; 0; 0; 0; —), IV в II 1: 400 (3585; 67; 1,08; 0; 1,65), дианетового спирта в II 1: 400 (3524; 94; 1,52; 26,2; 1,65), метоксibenзойной к-ты в II 1: 400 (3357; 228; 3,74; 70,0; 1,65), салициловой к-ты в парах при 144° (3265; 320; 5,25; 78,7; 1,65), салолла в II 1: 400 (3230; 355; 5,82; 80,7; 1,65), метилсалицилата в II 1: 400 (3205; 380; 6,23; 82,0; 1,65), ацетилацетона в II 1: 400 (3050; 570; 9,26; 87,9; 1,65), монометилового эфира 1,8-диоксинафталина в II 1: 400 (3431; 189; 3,07; 63,5; 1,63), 9-оксим-1-метоксим-7-оксим-10-метил-5,6,7,8-тетрагидроантрацена в II 1: 600 (3620; 0; 0; 0; —), 10-оксим-1-метоксим-7-оксим-9-метил-5,6,7,8-тетрагидроантрацена в II 1: 400 (3423; 197; 3,20; 65,0; 1,63), 10-оксим-1-метоксим-9-метил-5,6,7,8-тетрагидроантрацена в II 1: 400 (3425; 195; 3,16; 64,5; 1,63), ализарина в парах при 290° (3150  $\alpha$ ); 470; 7,64; 85,3; 1,65), 1,8-диоксинафтрахинона в парах при 300° (3150; 470; 7,64; 85,3; 1,65). На основании полученных данных авторы делают выводы, что величина энергии  $\pi$ -электронного взаимодействия зависит: 1) от наличия единой системы сопряженных связей, охватывающей как цикл в ВС, так и другие части молекулы, 2) от четности числа членов в этой системе, 3) от плоскостного расположения циклов в ВС и остальных частей системы, 4) от кол-ва и характера распределения  $\pi$ -электронов в системе. В. Казакова

7234. Молекулярная ассоциация и инфракрасный спектр твердых формальдегида и ацетальдегида. Шнейдер, Бернштейн (Molecular association and infra-red spectrum of solid formaldehyde

and acetaldehyde. Schneider W. G., Bernstein H. J.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 1, 13—18 (англ.)

Получены ИК-спектры поглощения твердых формальдегида (I) в области 3—25  $\mu$ , ацетальдегида (II) и монодейтероацетальдегида ( $\text{CH}_3\text{CD}$ ) в области 3—5  $\mu$  в кристаллич. состояниях до  $-180^\circ$  и сопоставлены со спектрами паров. Для I дано следующее отношение частот при  $-180^\circ$  (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $\nu_1(a_1)$  симм. вал. СН 2834;  $\nu_2(a_1)$  вал. СО 1712;  $\nu_3(a_1)$  симм. деф.  $\text{CH}_2$  1491;  $\nu_4(b_1)$  асимм. СН 2890;  $\nu_5(b_1)$  деф.  $\text{CH}_2$  1247;  $\nu_6(b_2)$  неплоск. деф.  $\text{CH}_2$  1177. Смещение частот по сравнению с паром (понижение частоты  $\text{C}=\text{O}$  и повышение частот СН) показывает, что в твердом I имеется сильное межмолекулярное взаимодействие, без водородной связи, за счет взаимодействия карбонильных групп. При повышении  $\tau$ -ры у I появляются полосы поглощения у 1150 и 1200  $\text{см}^{-1}$  и новые полосы в области 2700—3000  $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует о фазовом переходе в твердом состоянии. Аналогичная картина наблюдается и для II, причем появляются полосы поглощения у 2035 и 2065  $\text{см}^{-1}$ . При переходе от твердого II при  $-180^\circ$  к пару смещение частот колебаний — СН у 2857, 2827, 2762 и 2748  $\text{см}^{-1}$  составляло от  $-30$  до  $-43$   $\text{см}^{-1}$  и для — CD — 33 (от 2103 до 2070). Е. Покровский

7235. Зависимость от температуры поглощения  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{CHCl}_3$  в области 3  $\mu$ . Лиддел, Беккер (Temperature-dependent absorption by  $\text{CH}_3\text{OH}$  and  $\text{CHCl}_3$  in the 3  $\mu$  region. Liddel Urner, Becker Edwin D.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 1, 173—174 (англ.)

Исследована зависимость интенсивности поглощения  $\text{CH}_3\text{OH}$  в области 3400—3640  $\text{см}^{-1}$  от конц-ии в р-рах в  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CS}_2$  и от  $\tau$ -ры. Коэфф. поглощения  $\alpha$  при 3640  $\text{см}^{-1}$  (вал. кол. свободных групп OH) одинаков для 0,01 и 0,005 М р-ров, а  $\alpha$  при 3400  $\text{см}^{-1}$  (вал. кол. OH, связанных межмолекулярными силами) для 0,01 М р-ра составляет  $< 2\%$  от  $\alpha$  для 1 М р-ра, так что в 0,005 М р-ре все молекулы спирта находятся в виде мономеров. Интенсивность поглощения при 3640  $\text{см}^{-1}$  сильно зависит от  $\tau$ -ры, меняясь приблизительно линейно. Для 0,005 М р-ра в  $\text{CCl}_4$  интенсивность уменьшается на 50% в интервале  $\tau$ -р  $-10$  —  $+50^\circ$ . Скорость изменения  $\alpha$  равна (в град-1)  $6,0 \cdot 10^{-3}$  —  $6,1 \cdot 10^{-3}$  для колебаний OH в слабом р-ре  $\text{CH}_3\text{OH}$ ;  $0,2 \cdot 10^{-3}$  —  $0,9 \cdot 10^{-3}$  для колебаний СН в  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$  и  $2,4 \cdot 10^{-3}$  —  $3,0 \cdot 10^{-3}$  для колебаний СН в  $\text{CHCl}_3$ . Т. Бирштейн

7236. Спектры и строение донорно-акцепторных комплексов йода. Кетелар (Les spectres et la constitution des complexes donneur-accepteur de l'iode. Ketelaar J. A. A.), J. phys. et radium, 1954, 15, № 3, 197—200 (франц.)

Доклад о работах автора и его сотрудников (Ketelaar и др., Recueil trav. chim., 1951, 70, 499; 1952, 71, 805, 1104) с изложением современных представлений о строении комплексов донорно-акцепторного типа.

Э. Левитина

7237. Комплексы йода в инертных растворителях. I.  $\text{J}_2 - \text{J}_2$  в четыреххлористом углероде и в *n*-гептане. Мейн (Iodine complexes in inert solvents. I.  $\text{I}_2 - \text{I}_2$  in carbon tetrachloride and in *n*-heptane. Maine P. A. D. de), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 5, 1091—1093 (англ.)

Исследованы УФ-спектры  $\text{J}_2$  (I) в  $\text{CCl}_4$  (II) и *n*-гептане (III) в области 2600—3500 Å при 8, 20 и 40°. Во всех случаях обнаружен максимум поглощения  $\sim 2935$  Å (после вычитания поглощения  $\text{J}_2$ ), обусловленный комплексами  $\text{J}_2 - \text{J}_2$  (IV), что согласуется с вычисленным по эмпирич. ур-нию (РЖХим, 1955, 133) значением 2950 Å. При условии, что коэфф. экстинкции  $\epsilon$  не изменяется с  $\tau$ -рой, была вычислена теплота образования IV в II:  $-\Delta H = -1,96$  ккал/моль ( $\pm 0,15$  ккал/моль).

Полученный результат дает возможность предполагать, что комплекс IV является соединением, образующимся с переносом заряда. Увеличение  $\epsilon$  с уменьшением  $\lambda$  для неассоциированного I в III, по-видимому, обусловлено образованием комплексов с переносом заряда между молекулами I и III. Р-ры неассоциированного I в II характеризуются сравнительно малым поглощением ( $\epsilon$  макс.  $\sim 49$ ) и ниже 2500 Å подчиняются закону Бера.

**7238. Спектр комбинационного рассеяния жидкого и твердого  $AlCl_3 \cdot NH_3$ .** Гердинг, Хаутграф (The Raman spectrum of liquid and solid  $AlCl_3 \cdot NH_3$ . Gerding H., Houtgraaf H.), Recueil trav. chim., 1955, 74, № 1, 15—23 (англ.)

Исследованы спектры комб. расс. и определены степени деполаризации линий  $AlCl_3 \cdot NH_3$  в жидком ( $150-180^\circ$ ) (I) и твердом (II) состояниях. Найдены значения частот симм. валентных колебаний N—H: для I 3247  $cm^{-1}$ , для II 3259  $cm^{-1}$ , что близко к частотам свободного  $NH_3$ . В области до 800  $cm^{-1}$  наблюдались линии (в  $cm^{-1}$ ): в I 139 дп, 177 п, 195 дп, 230, 251, 349, 380 (013), 419 п, 447, 462, 488, 526 дп., 554, 620, 636, 651, 723 и 750; в II 121, 149, 176, 195, 233, 250, 335, 355, 380, 412, 444, 463, 491 и 506. По ф-ле Вагнера из полученных значений частот вычислены силовые постоянные, причем частоты 177, 380 и 750  $cm^{-1}$  отнесены к симм. колебаниям, а 139, 195 и 526 — к вырожденным.

Е. Покровский

**См. также:** Структура молекул: неорганич. 7783, 7791, 7792; по рентген. данным 7254, 7255, 7258, 7260, 7264, 7256, 7280, 7281, 7285. Теория твердого состояния 7312. Энергии связей 7445. Спектры 7307, 7393, 7606, 7766. Дипольные моменты и диэлектрич. св-ва 7329, 7378. Магнитные св-ва 7902. Реакционная способность 7513. Межмол. взаимодействие и водородная связь 7778. Др. вопр. 7079, 7105, 7120, 7645

## КРИСТАЛЛЫ

Редакторы Э. А. Гилинская, А. В. Нейдинг, А. С. Хейнман

**7239. Конференция по кристаллографии.** Картха (Symposium on crystallography. Kartha Gopinath), Current Sci., 1956, 25, № 5, 141—142 (англ.) Сообщение о состоявшейся в Мадриде в апреле 1956 г. конференции, организованной Международным кристаллографич. союзом.

Э. Гилинская

**7240. Метод учета влияния экстинкции на интенсивность рентгеновских отражений от монокристаллов.** Гатино, Меринг (Une méthode de correction des effets d'extinction affectant les intensités des rayons X réfléchis par un cristal unique. Gatinéau Lucien, Mering Jacques), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 16, 2018—2021 (франц.)

Предложен новый метод учета влияния первичной и вторичной экстинкции. Интенсивность отражений выражается ф-лой  $R_{hkl} = f(A) Q_{hkl} T \exp(-T \mu - T g f(A) Q)$ . Здесь  $f(A)$  — фактор первичной экстинкции, который для малых углов  $\theta$  можно выразить через  $\exp(-A^2/3)$ , где  $A = e^2 m^{-1} c^{-2} V^{-1} \lambda |F_{hkl}|^2 t_{hkl}$  ( $t$  — средняя эффективная толщина блока); остальные обозначения общепринятые. Подстановкой в выражение для  $R$  значений всех величин получено в области небольших углов отражений выражение  $R_{hkl} = u \lambda^2 T \exp \times \{ -M \lambda^2 - T [\mu + g u \lambda^2 (1 - M \lambda^2)] \}$ , где  $u = [e^2 m^{-1} c^{-2} V^{-1}]^2 \times |F_{hkl}|^2 d_{hkl}$  и  $3M = [e^2 m^{-1} c^{-2} V^{-1}]^2 |F_{hkl}|^2 t_{hkl}^2 \ln(R_{hkl}/R_{h'k'l'})$  параболически зависит от  $\lambda^2$ . Измеряя  $R_{hkl}/R_{h'k'l'}$  по рентгенограммам, полученным от серии

трубок с различными анодами, можно найти зависимость  $\ln(R_{hkl}/R_{h'k'l'})$  от  $\lambda^2$ . Экстраполируя ее к нулю, определяют истинное  $F_{hkl}/F_{h'k'l'}$ .

А. Кацнельсон

**7241. К теории рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами.** Филипович В. Н., Ж. техн. физики, 1956, 26, № 2, 398—416

Использованный ранее (РЖХим, 1956, 74171) метод применен для построения теории рассеяния под малыми углами (РМУ). Получены ф-лы анализа Фурье, аналогичные ранее полученным (Porod G., Kolloid-Z., 1951, 121, 2) для тел, дающих изотропное РМУ. Рассмотрены типичные случаи РМУ и вопросы точности получения кривой радиального распределения, а также ряда характеристич. параметров (диаметра, поверхности, объема рассеивающих неоднородностей) из данных опыта.

В. Филипович

**7242. Вычисление геометрических структурных факторов для пространственных групп низкой симметрии.** П. Радослович (Calculation of geometrical structure factors for space groups of low symmetry. P. Radoslovich E. W.), Acta crystallogr., 1955, 8, № 8, 456—460 (англ.)

Сконструирован и изготовлен прибор для расчета сумм вида  $\sum_i \cos(hx_i + ky_i + lz_i)$ . С помощью него можно вычислить выражения вида  $\cos(hx_i + ky_i + lz_i)$  одновременно для 10 атомов. Принцип действия основывается на использовании таблицы косинусов и механич. смещении начала таблицы на величину, соответствующую значению аргумента  $(ky_i + lz_i)$ . Значение функции  $\cos(hx_i + ky_i + lz_i)$  указывается световым сигналом и наносится на ленте из полупрозрачного материала. Смещение ленты производится перемоткой с одной катушки на другую. Позади ленты установлен ряд электрич. лампочек. Включение лампочки производится переключателем в соответствии с заданной величиной  $h$ . Панель переключателя и панель осветительных лампочек связаны разъемными соединениями согласно со значением координаты  $x_i$ . Устройство собирается из 10 одинаковых ячеек, в каждой из которых вычисляется один член суммы. На ленте записаны значения косинусов, а также  $hx$ ,  $ky$ ,  $lz$ ; последние предназначены как для установки смещения начала таблицы, так и для проверки правильности включения лампочек. На ленте также нанесена дополнительная таблица  $hx$  и  $lz$ , используя которую можно вычислить суммы вида  $\sum_i \sin(hx_i + ky_i + lz_i)$ . Описанное устройство просто и надежно в работе, дает результаты с достаточной почти во всех случаях точностью и особенно эффективно для групп низкой симметрии. С помощью этого устройства 300 величин  $\sum_{i=1}^4 \cos[hx_i + ky_i + lz_i]$  были сосчитаны за 5 час. Часть I см. РЖХим, 1955, 54466.

Д. Хейкер

**7243. Симметрические преобразования общего анизотропного температурного фактора.** Трублад (Symmetry transformations of general anisotropic temperature factors. Trueblood Kenneth N.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 4, 359—361 (англ.) Даны таблицы преобразования коэфф.  $B_{ij}$  (в выражении для температурного фактора  $\exp[-\beta]$ , где  $\beta = B_{11}h^2 + B_{22}h^2 + B_{33}h^2 + B_{12}h_1h_2 + B_{13}h_1h_3 + B_{23}h_2h_3$ ) при переходе от данного атома к другому, связанному с первыми операциями симметрии.

Б. Вайнштейн

**7244. Поправка на поляризацию для рентгеновского излучения, монохроматизированного отражением от кристалла.** Азаров (Polarization correction for crystal-monochromatized X-radiation. Azarov Leonid V.), Acta crystallogr., 1955, 8, № 1,

701—704 (англ.); Исправления (Errata), 1956, 9, № 3, 315

7245. Исправления к статье: Атодзи, Линском «Поляризационные факторы Лоренца для прецессионных углов  $10^\circ$ ,  $15^\circ$  и  $21^\circ$ » (Correction. Atoji Masao, Lipscomb William N.), Acta crystallogr., 1955, 8, № 6, 364 (англ.)  
К РЖХим, 1956, 49958.

7246. Рентгенографическое исследование аллотропных модификаций металлического кальция. Мелсерт, Тидема, Бургере (X-ray study of the allotropic modifications of calcium metal. Melsert H., Tiedema T. J., Burgers W. G.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 6, 525—527 (англ.)  
Методом порошка найдено, что Ca образует 3 аллотропные модификации:  $\alpha$ -Ca (куб. гранецентрированная с  $a$  5,56 Å при  $\sim 20^\circ$ ),  $\beta$ -Ca (гексагональная плотнейшая упаковка,  $a$  3,94;  $c$  6,44 при  $\sim 300^\circ$ ),  $\gamma$ -Ca (куб. объемноцентрированная,  $a$  4,38 при  $\sim 500^\circ$ ). Т-ра перехода  $\alpha \rightarrow \beta \sim 250^\circ$ ,  $\beta \rightarrow \gamma \sim 450^\circ$ .  
Л. Ковба

7247. Исправление к статье: «Кристаллическая структура хлора». Коллин (The crystal structure of solid chlorine: correction. Collin Robert L.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 6, 537 (англ.)

Внесены небольшие изменения в значения параметров решетки твердого  $\text{Cl}_2$  (Acta crystallogr., 1952, 5, 431):  $a$  6,24,  $b$  4,48,  $c$  8,26 Å. В связи с этим изменены значения межатомных расстояний в структуре.

Э. Гилинская

7248. О структуре и свойствах полуметаллов. IX. Аллотропия сурьмы. Кребе, Шульце-Гехардт, Тес. X. Аллотропия мышьяка. Кребе, Шульце-Гехардт (Über die Struktur und die Eigenschaften der Halbmetalle. IX. Die Allotropie des Antimons. Krebs H., Schultze-Gebhardt F., Thees R. X. Die Allotropie des Arsens. Krebs H., Schultze-Gebhardt F.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, 282, № 1—6, 177—195; 1956, 283, № 1—6, 263—276 (нем.)

IX. Описаны условия образования и структура полиморфных модификаций Sb. Наиболее устойчивой фазой является кристаллич. ромбоэдрич. модификация (дан детальный анализ ее структуры). При испарении чистой Sb в высоком вакууме образуется аморфная черная Sb. Она переходит в кристаллич. фазу в области т-р от  $-5$  до  $+18^\circ$ . Желтая Sb (Stock A., Siebert W., Ber. Dtsch. Chem. Ges, 1905, 38, 3837) является лишь полимеризатом с  $\text{H}_2$  (10—15 ат. %  $\text{H}_2$ ). При электролизе р-ров  $\text{SbCl}_3$  или  $\text{SbBr}_3$  образуется взрывчатая Sb. Она представляет собой мишполимеризат с галоидом. По структуре она является текстурированной фазой. На ее кривой атомного распределения, полученной с помощью прибора, описанного ранее (предыдущее сообщение РЖХим, 1956, 21894; обозначено авторами как сообщ. VIII), первые 2 пика отвечают расстояниям 2,87 и 3,75 Å, близким к расстояниям в кристаллич. Sb. По-видимому, взрывчатая Sb состоит из кристаллич. областей, по краям которых свободные валентности заняты атомами галоида, гидроксидными и т. п.

X. Проведено рентгенографич. исследование  $\beta$ - и  $\gamma$ -модификаций аморфного As путем изучения кривых распределения по описанному ранее методу (РЖХим, 1956, 21894). Показано, что  $\beta$ - и  $\gamma$ -As имеют следующие отличия: 1) экстремумы на кривой  $\gamma$ -As являются более острыми и смещены к малым значениям  $r$ , 2) максимум на кривой  $\gamma$ -As, отвечающий  $r \sim 7$  Å, имеет меньшую высоту, чем у  $\beta$ -As, 3)  $\gamma$ -As является более хрупким и твердым, чем  $\beta$ -As, 4) плотность  $\gamma$ -As имеет среднее значение между плотностью  $\beta$ -As и  $\alpha$ -As. При т-рах  $> 270^\circ$   $\beta$ - и  $\gamma$ -As кристаллизуются в ромбоэдрич. модификации. В присутствии галоидов кристаллизация ускоряется. Кристаллич. структура ромбоэдрич.

As состоит из двойных слоев и аналогична структуре соответствующей модификации Sb. Межатомные расстояния внутри двойного слоя в кристалле (2,51, 3,77, 4,52 и 6,54 Å) совпадают с положениями некоторых пиков на кривых распределения  $\beta$ - и  $\gamma$ -As. По-видимому, структура двойного слоя сохраняется и в аморфных фазах. Однако упаковка этих слоев не такая плотная, как в кристалле, и имеет другой характер. Вследствие изгибания двойных слоев появляется некоторое сходство структуры  $\beta$ -As и  $\gamma$ -As со структурой ромбич. As (изоморфен черному фосфору).  
Е. Шуган

7249. Исправления к статье: Александер, Дэрин «Рентгенографическое изучение четырех усиливающих саж» (Erratum. Alexander Leroy, Darin Stephen R.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 5, 1118 (англ.)  
К РЖХим, 1956, 3225.

7250. Структуры некоторых германидов формулы  $\text{M}_3\text{Ge}_2$ . Новотный, Серен, Опп (Structures of some germanides of formula  $\text{M}_3\text{Ge}_2$ . Nowotny Hans, Searcy Alan W., Orr J. E.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 5, 677—678 (англ.)  
Методом порошка исследованы фазы  $\text{NbGe}_{0.51 \pm 0.06}$  (II),  $\beta\text{-TaGe}_{0.5}$  (III),  $\alpha\text{-TaGe}_{0.67 \pm 0.06}$  (I) и  $\text{NbGe}_{0.51 \pm 0.06}$  (II).

IV)  $\beta\text{-TaGe}_{0.5}$  (III),  $\alpha\text{-TaGe}_{0.67 \pm 0.06}$  (I) и  $\text{NbGe}_{0.51 \pm 0.06}$  (II). Структурный тип  $\text{D}_{8h}$ :  $a$  7,71,  $c$  5,37 Å. Для Nb в 6(g)  $x = 0,25$ ; для Ge в 6(g)  $x = 0,615$ . II и III изоструктурны с  $\text{Mo}_3\text{Si}_2$ . Для Ge в 8(h)  $x = 0,17$ ; для Nb или Ta в 16(k)  $x = 0,074$ ;  $y = 0,277$ ; параметры решетки для II:  $a$  10,14,  $c$  5,15 Å; для III:  $a$  10,01,  $c$  5,15 Å. IV изоструктурен с высокотемпературной модификацией  $\text{Ta}_3\text{Si}_2$ :  $a$  6,59,  $c$  12,01 Å. Идеальный состав исследованных фаз —  $\text{M}_3\text{Ge}_2$ .  
Л. Ковба

7251. Местные смещения атомов в твердых растворах. Хербштейн, Бори, Авербах (Local atomic displacements in solid solutions. Herbststein F. H., Borie B. S., Jr, Averbach B. L.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 5, 466—471 (англ.)

Исследовалось ослабление по экспоненциальному закону рентгеновских линий на рентгенограммах твердых р-ров по сравнению с чистыми металлами, которое может быть связано как с изменением характеристик, дебаевской т-ры (динамиц. смещениями), так и со смещениями атомов из положения равновесия вследствие неравенства атомных радиусов компонент (статич. смещениями). Этот эффект измерялся в  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ,  $\text{CoPt}$ ,  $\text{NiAu}$  и  $\text{LiMg}$ . Рентгенограммы снимались на Mo- и Cu-излучении (фильтрованным), интенсивность линий измерялась Г-М-счетчиком. Во всех сплавах обнаружены существенные местные смещения атомов, совпадающие для первых трех в-в с рассчитанными из диффузного фона (РЖМет, 1956, 637, 1590). Среднеквадратичная величина статич. смещений достигает 0,07—0,08 Å для  $\text{CoPt}$  и  $\text{Cu}_3\text{Au}$  и 0,11 Å для  $\text{NiAu}$  и  $\text{LiMg}$ . Для  $\text{CoPt}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ,  $\text{NiAu}$  она совпадает с результатами, получающимися из теории, основанной на упругой модели твердого р-ра.

А. Кацнельсон

7252. Кристаллическая структура арсенидов циркония. Тшебитовский, Венглевский, Лукашевич (Struktura arsenków cyrkonu. Trzebiatowski W., Węglowski S., Łukasiewicz K.), Roczn. Chem., 1956, 30, № 1, 353—354 (польск.; рез. англ.)

Рентгенографически исследована система  $\text{Zr}-\text{As}$  в пределе составов 30—70 ат. % As. Найдены две фазы:  $\text{ZrAs}$  и  $\text{ZrAs}_2$ .  $\text{ZrAs}$  изоструктурен  $\text{TiAs}$  (РЖХим, 1955, 42446). Приводятся параметры решетки для  $\text{ZrAs}_{0.95}$  ( $a$  3,80,  $c$  12,86 Å) и для  $\text{ZrTiAs}_{1.95}$  ( $a$  3,73,  $c$  12,43 Å). Установлена принадлежность  $\text{ZrAs}_2$  к ромбич. сингонии и ф. гр.  $Pn\bar{m}$  или  $Pna2_1$  с параметрами решетки  $a$  6,80,  $c$  3,68,  $b$  9,02 Å,  $Z = 3,97$ .  
Н. Баранька



7253. Соединение  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  (смитит), найденное в природе. Эрд, Эване (The compound  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  (smithite) found in nature. Erd R. C., Evans H. T., Jr, J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 9, 2017 (англ.) В виде включений в кальците найдены маленькие пластинчатые кристаллы сульфида железа. Кристаллы непрозрачны, темно-бронзового цвета, обладают сильными ферромагнитными свойствами. На основании рентгенографич. изучения (сходство со структурой шпротта и отличие от нее вследствие слоистости) предложена ф-ла  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ . Микроаналитич. рентгенофлуоресцентным исследованием установлено наличие Fe, S и небольшого кол-ва Ni. Решетка ромбоэдрич. с наиболее вернойной ф. гр.  $R\bar{3}m$ , в гексагональной установке  $a = 3,47$ ,  $c = 34,5$  А,  $\rho = 4,06$ . А. Кацнельсон

7254. Структура  $\text{TiF}_3$ . Сигел (The structure of  $\text{TiF}_3$ . Siegel Stanley, Acta crystallogr., 1956, 9, № 8, 684 (англ.)

Рентгенографически (метод порошка, камера диам. 19 см, излучение Cu-K $\alpha$ ) исследована структура  $\text{TiF}_3$  (РЖХим, 1956, 71380). Кристаллы псевдо-кубич., параметры ромбоэдрич. решетки:  $a = 5,519 \pm 0,002$  А,  $\alpha = -59,07 \pm 0,07^\circ$ ,  $Z = 2$ , ф. гр.  $R\bar{3}c$ . Координаты атомов:  $2\text{Ti}$  в  $000$ ,  $6\text{F}$  в  $x(1/2-x)1/4$  с  $x = -0,183 \pm 0,011$ .  $\text{TiF}_3$  пзоструктурен  $\text{VF}_3$  (Jack K. H., Gutmann V., Acta crystallogr., 1951, 4, 246). Расстояния  $\text{Ti}-\text{F}$  в слегка деформированном октаэдре  $\text{TiF}_6$  равны  $1,97 \pm 0,02$  А. Расстояния  $\text{F}-\text{F}$  в октаэдре  $2,78 \pm 0,02$  и  $2,79 \pm 0,02$  А. В. Глазков

7255. Об уточнении определения кристаллической структуры некоторых представителей типа рутила:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  и  $\text{GeO}_2$ . Бауэр (Über die Verfeinerung der Kristallstrukturbestimmung einiger Vertreter der Rutiltyps:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  und  $\text{MgF}_2$ . Bauer Werner H., Acta crystallogr., 1956, 9, № 6, 515—520 (нем.)

Повторно определены параметры решетки (асимметричным методом) и параметры атомов  $\text{TiO}_2$  ( $a = 4,594$ ;  $c = 2,959$  А;  $\alpha = 0,306$ ),  $\text{SnO}_2$  ( $4,737$ ;  $3,185$ ;  $0,307$ ),  $\text{MgF}_2$  ( $4,625$ ;  $3,052$ ;  $0,303$ ),  $\text{GeO}_2$  ( $4,395$ ;  $2,860$ ;  $0,307$ ). Для определения параметра  $x$  в  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  были найдены значения  $I_{hkl}$  фотометрированием вайсценбергограмм и построены проекции Фурье и ряды  $F_o - F_c$ . Для определения параметра  $x$  в  $\text{GeO}_2$  использовались интенсивности, полученные из рентгенограммы порошка, и строились 3-мерные сечения Фурье. В октаэдрах  $\text{TiO}_6$  4 расстояния  $\text{Ti}-\text{O}$  короче 2 других на 2%, в других соединениях 6 расстояний  $\text{A}-\text{B}$  в октаэдрах  $\text{AB}_6$  равны в пределах точности измерения. Величины расстояний  $\text{A}-\text{B}$ :  $4(\text{Ti}-\text{O}) 1,944$ ,  $2(\text{Ti}-\text{O}) 1,988$ ,  $4(\text{Sn}-\text{O}) 2,052$ ,  $2(\text{Sn}-\text{O}) 2,056$ ,  $4(\text{Mg}-\text{F}) 1,997$ ,  $2(\text{Mg}-\text{F}) 1,982$ ;  $4(\text{Ge}-\text{O}) 1,87$ ;  $2(\text{Ge}-\text{O}) 1,91$ . Л. Ковба

7256. Кристаллическая структура дийодида фосфора  $\text{P}_2\text{I}_4$ . Лун Юань-чжу, Вазер (The crystal structure of phosphorus diiodide,  $\text{P}_2\text{I}_4$ . Leung Yuen Chu, Waser Jürg, J. Phys. Chem., 1956, 60, № 5, 539—543 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование триклинных кристаллов  $\text{P}_2\text{I}_4$ :  $a = 4,56$ ,  $b = 7,06$ ,  $c = 7,40$  А,  $\alpha = 80^\circ 12'$ ,  $\beta = 106^\circ 58'$ ,  $\gamma = 98^\circ 12'$ ,  $\rho(\text{рент.}) 4,21$ ,  $Z = 1$ , ф. гр.  $P\bar{1}$ . Положение атомов найдено по проекциям Паттерсона и Фурье и уточнено методом наименьших квадратов:  $J_{(1)} x = 0,557$ ;  $y = 0,730$ ;  $z = 0,165$ ;  $J_{(2)} 0,820$ ;  $0,803$ ;  $0,695$ ;  $P = 0,397$ ;  $0,639$ ;  $0,463$ . В структуре имеются молекулы  $\text{P}_2\text{I}_4$  с симметрией  $2/m$ . Л. Ковба

7257. Исследование структуры моногидрата тносульфата бария. Кавалька, Нарделли, Браибанти (Ricerche strutturali sul tiosolfato di bario monoidrato. Cavalca Luigi, Nardelli Mario, Braibanti Antonio, Ricerca scient., 1956, 26, № 6, 1881—1882 (итал.)

Рентгенографически (излучение  $\lambda K_\alpha = 1,5418$  А, методы вращения и Вейсценберга) исследованы кристаллы  $\text{BaS}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Параметры решетки:  $a = 20,07$ ,  $b = 7,19$ ,  $c = 7,37$  А,  $\rho$  (эксп.)  $3,447$ ,  $\rho$  (рент.)  $3,337$ ,  $Z = 8$ , ф. гр.  $Pbcn$ . Координаты  $x$  и  $z$  атомов Ba определены по проекции Паттерсона (010):  $x = 0,167$ ,  $z = 0,050$ .

В. Глазков

7258. Структура безводного фосфата скандия. Муни (The structure of anhydrous scandium phosphate. Mooney C. L., Acta crystallogr., 1956, 9, № 8, 677—678 (англ.)

Рентгенографически (излучение Cu-K $\alpha$ , диффрактометр с Г. М-счетчиком) исследован безводн.  $\text{ScPO}_4$ , полученный нагреванием эквимольной смеси окиси Sc и разб.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при  $400^\circ$  в течение недели в гидротермальной бомбе. Параметры решетки:  $a = 6,578$ ,  $c = 5,796$  А,  $\rho$  (рент.)  $3,70$ ,  $Z = 4$ , ф. гр.  $I4_1/amd$ . Координаты атомов найдены методом проб в предположении существования отдельных  $\text{PO}_4$ -групп в структуре: Sc в  $4(a) \bar{4}2m$ :  $000$ , P в  $4(b) \bar{4}2m$ :  $00 \frac{1}{2}$ , O в  $16(h)m$ :  $0xz$  с  $x = 0,194$ ,  $z = 0,345$ . Атом Sc окружен 8 атомами O: 40 в углах тетраэдра на расстоянии  $2,09$  А и 40 на двух ребрах тетраэдра на расстоянии  $2,37$  А, расстояние P—O  $1,56$  А, кратчайшее расстояние O—O  $2,65$  и  $2,79$  А. Структура типа  $\text{ZrSiO}_4$ . Отмечается близость параметров решетки  $\text{ScPO}_4$  и  $\text{ZrSiO}_4$ , обусловленная близостью ионных радиусов Sc и Zr. В. Глазков

7259.  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Старицкий, Сингер (Zirconium disulfate tetrahydrate,  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Staritzky Eugene, Singer Joseph, Analyt. Chem. 1956, 28, № 4, Part 1, 553—554 (англ.)

Проведено морфологич. исследование кристаллов  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Кристаллы, полученные из горячего р-ра, представляют собой пластинки {010}, ограниченные {100} и {311}. Дипирамиды {311} образуются только при комнатной т-ре. Параметры ромбич. решетки:  $a = 26,11$ ,  $b = 11,62$ ,  $c = 5,56$  А, ф. гр.  $Fddd$ . Показатели преломления:  $n_x = 1,614$ ,  $n_y = 1,655$ ,  $n_z = 1,678$ ;  $2V_x = 73^\circ$ .

Приводятся данные порошковым. Л. Школьников

7260. Кристаллическая структура гексафторантимоната натрия. Тейфер (Die Kristallstruktur des Natriumhexafluoroantimonats (V). Teuffer Günther, Acta crystallogr., 1956, 9, № 6, 539—540 (нем.)

Соединение  $\text{NaSbF}_6$  кристаллизуется в куб. сингонии:  $a = 8,184$  А,  $\rho(\text{рент.}) 3,134$ , ф. гр.  $Fm\bar{3}m$ . Положение атомов найдено по двумерным синтезам Фурье: Sb в  $4(a)$ ; Na в  $4(b)$ ; F в  $24(c)$  с  $x = 0,217$ . Эта структура отличается от ранее описанной (Schrewelius N., Z. anorgan und allgem. Chem., 1938, 238, 241) положением атомов F. В структуре имеются октаэдры  $\text{SbF}_6$ ;  $\text{Sb}-\text{F}$   $1,78$ ;  $\text{F}-\text{F}$   $3,27$  А (для двух соседних октаэдров). Снимок  $\text{NaSbF}_6$  при  $-40^\circ$  не мог быть проиндиференцирован в куб. сингонии. Автор считает, что группа  $\text{SbF}_6$  при низких т-рах не является правильным октаэдром, однако при повышении т-ры происходит повышение симметрии группы  $\text{SbF}_6$  с превращением в другую модификацию  $\text{NaSbF}_6$ . Л. Ковба

7261. Элементарная ячейка и пространственная группа тетратитаната бария  $\text{BaO} \cdot 4\text{TiO}_2$ . Гарризон (The unit cell and space group of barium tetratitanate,  $\text{BaO} \cdot 4\text{TiO}_2$ . Harrison F. W., Acta crystallogr., 1956, 9, № 2, 198 (англ.)

Тонкие иглолочки синтетич.  $\text{BaO} \cdot 4\text{TiO}_2$  (РЖХим, 1956,



72370) исследовались методами вращения и Вейсберга. Параметры решетки:  $a$  3,79,  $b$  14,51,  $c$  6,30 Å;  $n=2$ , ф. гр.  $P2_{11}m$  ( $Pm2n$ ) или  $Pmm$ . Высказано предположение, что вдоль оси иголок ( $a$  3,79) тянутся цепочки из сочлененных противоположными вершинами октаэдров  $TiO_6$ . Ю. Пятенко

7262. Рентгеноструктурное исследование твердых растворов сегнетоэлектриков со структурой типа перовскита. Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1956, 20, № 2, 178—184

Приведены основные результаты исследования систем  $PbTiO_3$  (I) —  $PbSnO_3$  (II) и  $PbZrO_3$  (III) — II. Установлено, что образец состава II, получающийся спеканием окислов  $PbO$  и  $SnO_2$  в интервале  $t$ -р 800—1050°, не представляет индивидуального соединения, а состоит из двух фаз:  $Pb_2SnO_4$  и  $SnO_2$ . При исследовании системы I—II получены результаты, несколько отличные от опубликованных ранее (РЖХим, 1956, 21833). Так при содержании 55 мол. % II установлен переход от тетрагональной сингонии в ромбоэдрич., который не был замечен ранее. Построенная фазовая диаграмма твердого  $p$ -ра  $Pb(Ti, Sn)O_3$  отлична от диаграммы  $Ba(Ti, Sn)O_3$ . В системе II—III также установлена широкая область твердого  $p$ -ра на основе III, простирающаяся до 75 мол. % II. С увеличением содержания II  $t$ -ра Кюри немного возрастает, между пара- и антисегнетоэлектрич. модификациями появляется сегнетоэлектрич. модификация с ромбоэдрич. ячейкой. Область существования этой промежуточной фазы тем шире, чем больше содержание II. Установлено сходство фазовых диаграмм  $Pb(Ti, Sn)O_3$  и  $Pb(Zr, Sn)O_3$  с  $Pb(Ti, Zr)O_3$ . Предложена классификация сегнето- и антисегнетоэлектриков  $ABO_3$  со структурой типа перовскита в зависимости от типа сегнето-активного катиона (А или В). К группе соединений, в которых поляризация вызвана смещением катиона В, относятся  $BaTiO_3$  и  $KNbO_3$ . Соединения  $KTaO_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $PbHfO_3$ ,  $PbZrO_3$ ,  $NaNbO_3$ ,  $NaTaO_3$  и  $CdTiO_3$  отнесены ко второй группе, в которой поляризация вызвана катионом А. Сделан вывод о применимости ионной модели к геометрии. анализу возможных атомных смещений в рассматриваемых соединениях с помощью фактора  $t$ . Для первой группы соединений  $t > 1$ , для второй  $t < 1$ . Для сегнето- и антисегнетоэлектриков с  $t < 1$  и катионами А одинаковой валентности установлено, что при прочих равных условиях  $t$ -ра Кюри тем выше, чем выше поляризуемость катиона А и чем меньше параметры ячейки. Ю. Веневцев

7263. Полиморфизм метаниобата свинца. Франк-ум (Polymorphism in lead metaniobate. Frankumbe M. H.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 8, 683—684 (англ.)

Получены и рентгенографически исследованы 2 модификации  $PbNb_2O_6$  — ромбоэдрич. (I) и ромбич. (II). Фаза I получена обжигом на воздухе при  $t$ -ре ~1200°; параметры решетки:  $a$  6,206 Å,  $\alpha$  58°18'; деформированная структура типа перовскита. Фаза II получена при обжиге при  $t$ -рах  $> 1250^\circ$ . Параметры решетки: ( $a$  17,51,  $b$  17,81,  $c$  7,73 Å) отличаются от ранее полученных (РЖХим, 1956, 43978). Э. Гилинская

7264. О комплексах ароматических соединений с металлами II. Кристаллическая структура и форма молекул дибензолхрома. Вейсс, Фишер (Über Aromatenkomplexe von Metallen. II. Zur Kristallstruktur und Molekelgestalt des Di-benzol-chroms (O). Weiss E., Fischer E. O.), Z. anorg. und allgem. Chem., 1956, 286, № 3-4, 142—145 (нем.) Соединение  $Cr(C_6H_5)_2$  (сообщение I, РЖХим, 1956, 31708) образует куб. кристаллы с  $a$  9,67±0,03 Å,  $Z = 4$ , ф. гр.  $R\bar{3}2$ . Атомы Cr образуют гранецентрированную решетку, молекула имеет центр симметрии. Расположение атомов Cr, в сопоставлении с размерами ячей-

ки, исключает вытянутое строение молекулы, как у дифенилхрома. Поскольку дипольный момент молекулы равен нулю, авторы заключают, что молекула имеет «сэндвичевое» строение, как  $Fe(C_5H_5)_2$ . Из наличия центра симметрии следует, что бензольные кольца расположены точно одно над другим, так что молекула имеет форму гексагональной призмы. Оси  $C_6$  молекулы направлены вдоль диагоналей куба. Методом проб и ошибок найдены расстояния C—C 1,38±0,05 и Cr—C 2,19±0,1 Å. М. Дяткина

7265. О кристаллической структуре дициклопентадиенила двухвалентного хрома. Вейсс, Фишер (Zur Kristallstruktur von Di-cyclopentadienyl-chrom (II). Weiss E., Fischer E. O.), Z. anorg. und allgem. Chem., 1956, 284, № 1—3, 69—72 (нем.)

Кристаллы  $Cr(C_5H_5)_2$  получены сублимацией в вакууме. Параметры решетки:  $a$  5,93,  $b$  7,89,  $c$  10,74 Å,  $\beta$  121,2°,  $Z = 2$ , ф. гр.  $P2_1/c$ . Положительные рефлексы и ход их интенсивностей показывает, что молекулы  $Cr(C_5H_5)_2$  имеют «сэндвичевое» строение, аналогичное строению молекул  $Ni(C_5H_5)_2$ ,  $Co(C_5H_5)_2$  (РЖХим, 1955, 20651),  $Fe(C_5H_5)_2$  (Fischer F. O., Pfab W., Z. Naturforsch., 1952, 7b, 377; Eiland P. F., Pepinsky R. J., Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 4971; РЖХим, 1955, 18109),  $V(C_5H_5)_2$ ,  $Mg(C_5H_5)_2$  (РЖХим, 1955, 48341),  $Mn(C_5H_5)_2$  (РЖХим, 1956, 3222). Предполагая соответствие между параметрами решетки и межатомными расстояниями Me—C, для расстояний Co—C, Cr—C и V—C, авторы получили экстраполяцией следующие значения: 2,1, 2,2 и 2,3 Å соответственно. Е. Шугам

7266. Кристаллография и состав креднерита. Мак-Андрю (Crystallography and composition of crednerite. McAndrew John), Amer. Mineralogist, 1956, 41, № 3-4, 276—287 (англ.)

Установлено, что креднерит (I) из Хайер Питс (графство Сомерсет, Англия) имеет моноклинную решетку с  $a$  5,58,  $b$  2,87,  $c$  5,87 Å,  $\beta$  104°, ф. гр.  $C2/m$ ,  $C2$  или  $Cm$ . Моноклиная симметрия подтверждается гониометрич. измерениями спайности. I образует двойник, причем индивидуумы сростаются по (411) и повернуты один относительно другого на 180° вокруг нормали к (411). Три индивидуума, двойникованные по этому закону, образуют псевдотройник гексагонального облика, причем грани (001) всех трех кристаллов параллельны, а наблюдающаяся на этой грани штриховка (следы {010}) образует для двух двойников угол 56°, для третьего (псевдодвойника) 68°. При вычислении  $Z$  в найденной элементарной ячейке I, исходя из ф-лы  $CuMn_2O_4$  (Spencer L. J., Mountain E. D., Mineral. Mag., 1923, 20, 69) и уд. в. 5,03 получено дробное число. Нагреванием смеси окислов Cu и Mn при 1100—1300° на воздухе получен продукт, состоящий из  $Cu$ -гаусманита, куприта и в-ва состава  $Cu_2Mn_2O_4$ , которое по рентгеновским данным идентифицировано с I. Синтетич. I по хим. составу наиболее близок к I из Фридрихрода, Тюрингия (Credner H., Neues Jahrb., 1847, A1847, 1). Вычисленное  $Z$  для синтетич. I также дробное; для получения целого числа необходимо утроить объем элементарной ячейки. Однако по рентгеновским данным нет оснований утратить какой-либо из параметров решетки. В. Александров

7267. О сульфидных рудах сложного состава. I. О структуре бурнонита  $CuPbSbS_3$  и селигманита  $CuPbAsS_3$ . Хельнер, Лейневбер (Über komplex zusammengesetzte sulfidische Erze. I. Zur Struktur des Bournoits,  $CuPbSbS_3$ , und Seligmannits,  $CuPbAsS_3$ . Hellner Erwin, Leineweber Günter), Z. Kristallogr., 1956, 107, № 1-2, 150—154 (нем.)

Проведено рентгенографич. исследование  $CuPbSbS_3$  (I) и  $CuPbAsS_3$  (II). Параметры решетки определены

в камере Гинье (излучение  $\text{Cu-K}\alpha$ ) со средней ошибкой 0,012%:  $I$   $a$  8,162,  $b$  8,710,  $c$  7,810,  $A$ ;  $II$  8,081, 8,747, 7,636,  $Z$  = 4, ф. гр.  $Pn2m$ . Структура определена методом наложений паттерсоновских проекций. Уточнение для зоны  $[010]$  проведено синтезом Фурье.  $I$  и  $II$  изоструктурны и сходны по структуре с  $\text{CuPbBiS}_3$  и  $\text{SbS}_3$ . Диагонали  $[110]$   $I$  и  $II$  приблизительно соответствуют трансляциям  $a$  и  $b$  в  $\text{SbS}_3$ . Удвоение трансляции вызвано тем, что положения атомов  $\text{Sb}$  в  $\text{SbS}_3$ , в  $I$  и  $II$  заняты поочередно  $\text{Pb}$  и  $\text{Sb}$  ( $\text{As}$ ). При этом у атома  $\text{Pb}_{(1)}$  повышено координационное число до 6 (2,95; 2,97; 2,98 и 3,22  $\text{\AA}$ ) или 8 (3,57  $\text{\AA}$ ), а у атома  $\text{Pb}_{(2)}$  до 5 (2,96; 2,99; 3,06  $\text{\AA}$ ) или 8 (3,51; 3,59  $\text{\AA}$ ). Атомы  $\text{Cu}$  занимают такие же тетраэдрич. пустоты, что и в айкинните. Структуры  $I$ ,  $II$  и айкиннита принадлежат к одной общей группе. Н. Смирнова

7268. Кристаллография шольцита  $\text{CaZn}_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Штрэнц, Теннисон (Kristallographie von Scholzit,  $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Strunz H., Tennyson Ch.), Z. Kristallogr., 1956, 107, № 4, 318—330 (нем.)

Шольцит  $\text{CaZn}_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  обнаружен (Strunz H., Fortsch. Mineral., 1950, 27, 31) в полевошпатовых ломках северного и южного Хагендорфа (Восточная Бавария) совместно с мусковитом, кварцем, апатитом, трифином и сфалеритом. Кристаллизуется в ромбоидно-пирамидальном виде симметрии, ф. гр.  $Pbmm$  (или  $Pbm$ ),  $a$  17,14,  $b$  22,19,  $c$  6,61  $\text{\AA}$ ,  $\beta$  3,11,  $Z$  = 12. Твердость 3—3,5, спайность по  $\{100\}$ , бесцветный до белого. Показатели преломления  $n_p$  = 1,581;  $n_m$  = 1,586;  $n_g$  = 1,596; оптически положительный. Облик кристаллов толсто-таблитчатый или столбчатый, реже короткопризматический — псевдогексагональный. Приводятся данные гониометрич. измерения, зарисовки кристаллов шольцита различного облика, стандартная порошковаяграмма, снятая на  $\text{Cu}$ -излучении в камере диам. 57,3 мм, и результаты хим. анализа (в %):  $\text{FeO}$  0,38,  $\text{MnO}$  1,36,  $\text{ZnO}$  35,70,  $\text{MgO}$  0,94,  $\text{CaO}$  14,29,  $\text{P}_2\text{O}_5$  35,99,  $\text{H}_2\text{O}$  10,36, неуст. ост. 0,88, сумма 99,90. В. Франк-Каменецкий

7269. Рентгенометрическое исследование кристаллической структуры чкаловита. Пятенко Ю. А., Бокий Г. Б., Белов Н. В., Докл. АН СССР, 1956, 108, № 6, 1077—1080

Рентгенографически (методы рентгенгонометра и колебания, излучение  $\text{Fe-K}\alpha$ ,  $\text{Cu-K}\alpha$ ,  $\text{Mo-K}\alpha$ ) исследован чкаловит  $\text{Na}_2[\text{BeSi}_2\text{O}_6]$ . Кристаллы ромбич. (псевдотетрагональные). Параметры решетки:  $a$  21,1,  $b$  21,1,  $c$  6,87  $\text{\AA}$ ,  $\beta$  (эксп.) 2,66,  $Z$  = 24, ф. гр.  $F2dd$ . Структура определена расшифровкой проекций  $P(uw)$  и  $P(vw)$ , а также сечений  $P(uw)$  и  $P(uw^{1/2})$  в предположении аналогии со структурой  $\beta$ -кристобалита и с помощью кристаллогеометрич. анализа, и уточнена методом последовательных приближений при построении проекций Фурье. Структура чкаловита является производной от структуры  $\beta$ -кристобалита. Заполнение  $2/3$  общего числа лавесовских полиэдров атомами  $\text{Na}$ , замещение  $1/3$  атомов  $\text{Si}$  на  $\text{Be}$  обуславливают утрату периодов  $a$  и  $b$  чкаловита, по сравнению с ребром ячейки  $\beta$ -кристобалита, и одновременно вызывает небольшое отклонение координат атомов от идеальных. В. Глазков

7270. Рентгенокристаллография ломонита из Штайна (Штирия). Хернич (Die Röntgenkristallographie von Laumontit von Stein (Steiermark). Heritsch Haum o), Tschermaks mineral. und petrogr. Mitt., 1956, 5, № 4, 335—342 (нем.)

Рентгенографически исследован ломонит  $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Методами вращения и Вейссенберга определены периоды решетки:  $a$  14,67,  $b$  13,12,  $c$  7,52  $\text{\AA}$ ;  $\beta$   $111^\circ 36'$ ;  $\rho$  2,285,  $Z$  = 4, возможные ф. гр.  $C2$ ,  $Cm$  (наличие пьезоэффекта не позволяет предполагать ф. гр.  $C2/m$ ).

Показатели преломления лежат в пределах 1,51—1,52.

С. Бацанов  
7271. Битинит, бериллиевая слюда. Штрэнц (Bityit, ein Berylliumglimmer. Strunz H.), Z. Kristallogr., 1956, 107, № 4, 325—330 (нем.)

Проведено оптич. и рентгеновское исследование битинита из Монт Бити (Мадагаскар) и идентичного ему (Zbl. Mineral., 1949, 205) «бюлента» из Лондондерри (Англия). Показано, что битинит, который ранее рассматривался как минерал, близкий ставролиту, является членом группы слюд. Хим. состав отвечает ф-ле  $\text{CaAl}_2(\text{Li}, \text{H})[(\text{OH})_2|\text{AlBeSi}_2\text{O}_{10}]$ . Симметрия моноклиная, псевдогексагональная;  $a$  4,98,  $b$  8,67,  $c$  18,74  $\text{\AA}$ ,  $\beta \approx 90^\circ$ ,  $\rho$  (эксп.) 3,07,  $\rho$  (рент.) 3,14,  $Z$  = 4, вероятная ф. гр.  $C2/c$ . Минерал относится к триоктаэдрич. слюдам, причем октаэдрич. положения заполнены не все (2,3—2,6 вместо 3). Оптич. константы:  $n_p$  1,651,  $n_m$  1,659,  $n_g$  1,661,  $2V$  (выч.)  $52^\circ$ ,  $2V$  (наб.)  $35$ — $52^\circ$ . Оптич. ориентировка:  $n_p \approx [001]$ ,  $n_m \approx [100]$ ,  $n_g = [010]$ . Приводится проиндифференцированная (по аналогии с парагонитом) порошковаяграмма битинита, полученная на отфильтрованном  $\text{Cu}$ -излучении и содержащая 41 линию.

В. Франк-Каменецкий  
7272. Ферутит и давидит. Казницы Ю. В. В сб.: Кристаллография. Вып. 5. М., Металлургиздат, 1956, 167—178

Проведен анализ рентгенограмм порошка прокаленных в атмосфере  $\text{N}_2$  минералов: ферутита из Мозамбика, В. Африка (Bannister M. A., Horne I. E., Mineral. Mag., 1950, № 29, 101) и давидита из Раддун-Хилл, Ю. Австралия. Ферутит отнесен к гексагон. сингонии с параметрами решетки:  $a$  8,33,  $c$  22,8  $\text{\AA}$ ; структура характеризуется плотнейшей гексагон. упаковкой анионов  $\text{O}$ , тетраэдрич. и октаэдрич. пустоты заселены в отношении 3 : 2. Давидит отнесен к тетрагон. сингонии (может быть псевдокуб.) с параметрами решетки:  $a$  5,74,  $c$  13,37  $\text{\AA}$ ; упаковка плотнейшей куб., около половины пустот заселены катионами. На основании полученных данных автор считает ферутит самостоятельным минералом, близким к давидиту, но существенно отличающимся от него по структуре. В. Глазков

7273. Кристаллическая структура тоберморита. Мегро, Келси (Crystal structure of tobermorite. Megaw H. D., Kelsey C. H.), Nature, 1956, 177, № 4504, 390—391 (англ.)

Предварительное сообщение об исследовании кристаллич. структуры тоберморита — кальциевого силиката состава  $\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{22}\text{H}_{10}$ . Кристаллы псевдоромбич. Параметры решетки:  $a$  11,3,  $b$  7,33,  $c$  22,6  $\text{\AA}$ ,  $Z$  = 4. Основу структуры составляют centrosymmetrich. слои состава  $4(\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6)$ , расположенные параллельно (001) (положение остальных тетраэдров  $\text{Si}$  и  $\text{O}$  не определено). Кремнекислородные тетраэдры сцеплены вершинами в цепи, параллельные оси  $b$ . С. Бацанов

7274. Данные рентгенограмм порошков для некоторых бразильских минералов. Тавора (X-ray diffraction powder data for some minerals from Brazilian localities. Tavora Elysario), An. Acad. brasileira cienc., 1955, 27, № 1, 7—28 (англ.)  
Получены на фильтрованном  $\text{Cu}$ -излучении дебаеграммы следующих бразильских минералов: альваролита, висмутотанталита, ганита, герцинита, хёрлбу-тита, петалита, рибейрита, ромента, трипунгита и варисцита. Установлена решетка Браве и параметры решетки некоторых минералов: ганит — куб. гранецентрированная с  $a$  8,085  $\text{\AA}$ , герцинит — куб. с  $a$  8,113. Для остальных минералов приведены таблицы значений  $I$  и  $d$  дебаевских линий и характерные рентгенограммы. А. Кацнельсон

7275. Рентгеновское исследование железо-магнетитовых хлоритов. Ковалев Г. А. В сб.: Кристалло-

гафия. Вып. 5. М., Metallurgizdat, 1956, 259—268  
Рентгенографически (метод порошка) исследованы 16 железо-магнезиальных хлоритов. Найдена зависимость изменения параметров  $a$  и  $c \sin \beta$  от хим. состава, что позволяет производить диагностику хлоритов и определять их приближенный состав. На основе рентгенографич. исследований предлагается рассматривать железо-магнезиальные хлориты как одно семейство, не разделяя на две обособленные группы — орто- и лептохлориты. В. Глазков

**7276. Комплексы монтмориллонита с насыщенными циклическими соединениями. Грин-Келли** (Montmorillonite complexes with saturated ring compounds. Greene-Kelly R., J. Phys. Chem., 1956, 60, № 6, 808—809 (англ.)

Рентгенографически исследованы комплексы монтмориллонита с 8 насыщ. циклич. и гетероциклич. соединениями по методике, описанной ранее (РЖХим, 1955, 54775). Исследованные комплексы разделяются на 2 группы: с  $d_{001} = 13,1$ — $13,6$  и  $d_{001} = 14,6$ — $14,8$  кА. В первой группе комплексов плоскость цикла ориентирована параллельно плоскости силикатных слоев, во второй группе — перпендикулярно. Это предположение подтверждается расчетом одномерного ряда Фурье по интерференциям 001. По-видимому, водородные связи между группами ОН органич. молекул и атомами О силикатных слоев не образуются.

Е. Шугам

**7277. К вопросу о различных значениях плотности основания Миллона. Вебер** (Zur Erklärung einer Dichte-Diskrepanz im Falle der Millonschen Base. Weber Richard, Kolloid-Z., 1956, 147, № 3, 155 (нем.)

В литературе известны 2 различных значения плотности основания Миллона: 4,083 (Hofmann K. A., Marburg E. C., Liebigs Ann., 1899, 305, 211) и 7,40 г/см<sup>3</sup> (РЖХим, 1954, 35586). Последнее значение является, по мнению автора, правильным, так как оно подтверждено данными рентгеноструктурного анализа. Разница в значениях плотностей объясняется различными условиями их определения. Проведенное автором определение плотности показывает, что  $\rho \sim 7,40$  найдено в органич. жидкости,  $\rho \sim 4$  получено в водно-аммиачной среде. Молекулы воды, адсорбированные на кристалликах  $\text{Hg}_2\text{NOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Hg}_2\text{NOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ориентируются на них аналогично молекулам  $\text{H}_2\text{O}$ , входящим в решетку. Адсорбированные молекулы взаимодействуют с ионами  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{OH}^-$  р-ра, вследствие чего между отдельными кристалликами при участии этих ионов образуются водородные связи. Вследствие этого объем кристалликов как бы увеличивается почти вдвое и получается уменьшенное значение плотности.

Е. Шугам

**7278. О гидроксинитратах кобальта. Результат исследования перехода неупорядоченных фаз в упорядоченные. Фейткнехт, Куммер** (Über die Hydroxynitrate des Kobalts. Beitrag zur Kenntnis des Überganges ungeordneter in geordnete Phasen. Feitknecht W., Kummer A.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, 282, № 1—6, 41—46 (нем.) Гидроксинитраты кобальта получены в виде неупорядоченной и упорядоченной фаз зеленого цвета, имеющих хим. состав  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{Co}(\text{OH})_2$  с двуслойной кристаллич. структурой, и в виде неупорядоченной и упорядоченной фаз розового цвета, имеющих хим. состав  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2$  с однослойной кристаллич. структурой. Переход неупорядоченной формы в упорядоченную в обоих случаях происходит в р-ре. Для розовой формы переход идет с промежуточными ступенями, которые морфологически отличаются от исходного и конечного продуктов. Рентгеновское исследование проводилось методом порошков. Л. Школьников

**7279. Кристаллы комплексных соединений металлов платиновой группы. Статья 13. Бацаинов С. С., Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 1956, вып. 12, 93—97**

Измерена дисперсия показателей преломления комплексных соединений  $\text{Pt}(4+)$  типа  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{X}_2$ , где  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2, \text{OH}$ , а также плотности и дисперсия показателей преломления комплексных соединений  $\text{Co}(3+)$  — членов полного нитроаммиачного переходного ряда Вернера — Миолати. Показатели преломления измерялись иммерсионным методом с использованием «фосфорной» жидкости Веста, источником света служил универсальный монохроматор. Статья 12 см. РЖХим, 1956, 24909. С. Бацаинов

**7280. Стереохимия  $\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{J} \cdot 1/2 \text{en}$ . Трутер, Кокс** (The stereochemistry of sesquithylenediaminetrimethylplatinate trihydrate. Truter M. R., Cox E. G.), J. Chem. Soc., 1956, Apr., 948—952 (англ.)

Проведено рентгеноструктурное исследование  $\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{J} \cdot 1/2 \text{en}$  (Lile, Menzies, J. Chem. Soc., 1949, 1168) с целью определения структурной ф-лы соединения:  $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3)_6 \text{en}]_2 \text{J}_2$  (I) или  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_3] \cdot [\text{Pt}(\text{en})_3] \text{J}_2$  (II). Параметры решетки:  $a$  16,54,  $b$  12,10,  $c$  12,92 А,  $Z = 4$ , ф. гр. *Ibam* или *Iba*. Расположение пиков  $\text{Pt} - \text{Pt}$  и  $\text{J} - \text{J}$  на проекции Паттерсона (001) показало невозможность структуры II. Для различения стереоизомерных форм структуры I построен разностной ряд  $(F_{\text{оп.}} - F_{\text{выч.}}; \text{Pt}, \text{J})$ . Интерпретация ряда контролировалась методом проб. Показано, что молекула имеет строение:  $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{en}) - (\text{en}) - \text{Pt}(\text{en})(\text{CH}_3)_3$ . Каждый атом  $\text{Pt}$  окружен октаэдрически тремя атомами  $\text{C}$  и тремя атомами  $\text{N}$  в *cis*-конфигурации типа  $\text{PtA}_2\text{X}_3$ . Благодаря перекрытию атомов на проекции Фурье расстояния  $\text{Pt} - \text{C}$  и  $\text{Pt} - \text{N}$  не определены точно, их среднее значение равно 2,45 А. Расстояние  $\text{Pt} - \text{Pt}$  7,79 А.

Е. Шугам

**7281. Изучение кристаллов триэтилендиаминных комплексов металлов. I. Кристаллическая структура тригидрата DL-триэтилендиаминкобальтхлорида  $[\text{Coen}_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Накацу, Сайто, Куроя** (Studies on crystals of metallic tris-ethylenediamine complexes. I. The crystal structure of DL-tris-ethylenediamine-cobalt (III) chloride trihydrate,  $[\text{Coen}_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Nakatsu Kazumi, Saito Yoshiko, Kuroya Hisa-o), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 3, 428—434 (англ.)

Кристаллы  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  принадлежат к тригонально-каленоздрич. классу симметрии. Параметры решетки:  $a$  11,50,  $c$  15,52,  $\rho$  1,504,  $Z = 4$ , ф. гр.  $R\bar{3}c$ . На основании соотношения интенсивностей (усиление рефлексов  $c \cdot h - k = 3n$  и  $l = 2n$ ) предположено, что атомы  $\text{Co}$  находятся в частном положении  $4d: 1/3 \ 2/3$ ;  $c \cdot z = 1/8$ . Проекция Паттерсона  $P(001)$  подтвердила это предположение и позволила, кроме того, определить положение атомов  $\text{Cl}$  и  $\text{N}$ . Уточнение структуры проводилось посредством синтезов Фурье  $\rho(001)$  и разностного ряда  $(F_{\text{оп.}} - F_{\text{выч.}})$ , а также проекций Паттерсона и Фурье (010). В комплексном ионе  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  6 атомов  $\text{N}$  образуют вокруг иона  $\text{Co}$  почти правильные октаэдр, три пятичленных этилендиаминных кольца не являются плоскими. Комплексный ион  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  обладает оптич. изомерией, и в кристалле имеется равное кол-во понов-антиподов. Ион  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  окружен 9 ионами  $\text{Cl}$ , из которых 6 расположены по вершинам искаженной тригональной призмы на расстояниях от атомов  $\text{N}$  3,18 и 3,26 А. Три других иона  $\text{Cl}$  образуют правильный треугольник на уровне атомов  $\text{Co}$  с расстояниями  $\text{Cl} - \text{N}$  3,13 и 3,41 А. Расстояние  $\text{Co} - \text{N}$  равно 2,00,  $\text{N} - \text{C}$  1,47,  $\text{C} - \text{C}$  1,54 А. Молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  расположены в пустотах и, по-видимому, статистически



занимают положение 12 (g) и частные положения 2 (a) и 2 (b). Они не образуют прочных связей в структуре, и кристалл может быть легко обезвожен без каких-либо заметных изменений. Е. Шугам

**7282. Получение и свойства продуктов присоединения многосернистых водородов к органическим основаниям.** И. Кребе, Мюллер (Darstellung und Eigenschaften von Wasserstoffpolysulfiden organischer Basen. H. Krebs H., Müller K.-H.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, 281, № 3-4, 187—189 (нем.)

Соединения типа  $(\text{CH}_2)_n(\text{NH}_3)_2\text{S}_x$  получены аналогично ранее описанному соединению (сообщение I, РЖХим, 1955, 18560). Проведено рентгеновское исследование кристаллов нескольких соединений. Параметры решетки:  $(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_3)_2\text{S}_3$   $a$  9,88,  $b$  9,12,  $c$  15,62 кХ,  $\alpha$  91,8°,  $\beta$  88,5°,  $\gamma$  101,6°, вероятная ф. гр.  $C_{2h}^2$ ;  $(\text{CH}_2)_3(\text{NH}_3)_2\text{S}_3$   $a$  10,42,  $b$  16,53,  $c$  5,69 кХ, ф. гр.  $D_{2d}^{12}$ ;  $(\text{CH}_2)_3(\text{NH}_3)_2\text{S}_7$   $a$  14,44,  $b$  16,08,  $c$  4,77 кХ, ф. гр.  $D_{2d}^{12}$ ;  $(\text{CH}_2)_4(\text{NH}_3)_2\text{S}_6$   $a$  15,00,  $b$  15,75,  $c$  5,26 кХ, ф. гр.  $D_{2d}^{12}$ ;  $(\text{CH}_2)_3(\text{NH}_3)_2\text{S}_6$   $a$  9,58,  $b$  10,27,  $c$  10,61 кХ. Л. Школьников

**7283. Нормальные жирные кислоты в твердом состоянии. Исследование кристаллической структуры.** Сидов (The normal fatty acids in solid state. A crystal structure investigation. Sydow Erik von), Arkiv kemi, 1956, 9, № 3, 231—254 (англ.)

Обзор структур и свойств нормальных  $n$ -т жирного ряда. Библ. 62 назв. Е. Шугам

**7284. Заметка о цикло-(гексаглициле).** Кант (A note on cyclo-(hexaglycyl). Cant. E. M.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 8, 681 (англ.)

Рентгенографически исследованы 2 кристаллич. формы цикло-(гексаглицила) (РЖХим, 1956, 19459).  $(\text{CH}_2\text{CONH})_6\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется из водн. р-ров, охлажденных до 25° в форме призматич. кристаллов или псевдогексагональных пластинок. Параметры моноклинной псевдоячейки:  $a$  9,5,  $b$  14,5,  $c$  5,7 А,  $\beta$  93°12' ( $\beta$ -ось иглолочки),  $P_{\text{рент.}}$  1,525,  $P_{\text{эксп.}}$  1,517,  $Z = 2$ , ф. гр.  $P2_1/a$ . Наличие дополнительных рефлексов указывает на большую элементарную ячейку с параметрами:  $a$ , 2b, 2c, ф. гр.  $A2/a$ ,  $Z = 8$ .  $(\text{CH}_2\text{CONH})_6\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется из кипящего водн. р-ра охлаждением его до 60° в форме гололек. Параметры триклинной псевдоячейки:  $a$  10,66,  $b$  15,50,  $c$  4,76 А,  $\alpha$  94°58',  $\beta$  98°40',  $\gamma$  90°1',  $P_{\text{рент.}}$  1,496,  $P_{\text{эксп.}}$  1,501,  $Z = 2$ , ф. гр.  $P\bar{1}$ . Параметры «истинной» ячейки:  $4a$ ,  $b$ ,  $4c$ ,  $Z = 32$ . Наличие псевдопериодичности объяснено периодич. дефектами структуры, связанными с присутствием кристаллизационной воды. Получены и измерены также порошковые диаграммы безводн.  $(\text{CH}_2\text{CONH})_6$ . Найдено, что  $n$ -ва, считавшиеся ранее 2 модификациями цикло-(триглицила) (РЖХим, 1956, 19388), дают рентгенограммы, соответствующие  $(\text{CH}_2\text{CONH})_6\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{CH}_2\text{CONH})_6\text{H}_2\text{O}$ . В. Глазков

**7285. Нейтроннографическое изучение  $\alpha$ -резорцина.** Бейкон, Керри (A study of  $\alpha$ -resorcinol by neutron diffraction. Bacon G. E., Curry N. A.), Proc. Roy. Soc., 1956, A235, № 1203, 552—559 (англ.)

Первая работа по применению нейтроннографии к изучению строения молекул ароматич. соединений. Кристаллы  $\alpha$ -резорцина (I) получены из р-ра I в бензоле. Они относятся к ромбич. сингонии, ф. гр.  $Pna$ ,  $a$  10,53,  $b$  9,53,  $c$  5,66 А. От кристалла, размером  $2 \times 0,3 \times 0,3$  см<sup>2</sup>, получено 125 отражений  $hkv$  (при  $\lambda$  0,81 А под углом  $\theta$  45°). Для колич. оценки очень слабых рефлексов использовался больший кристалл (сечением  $0,7 \times 0,6$  см<sup>2</sup>). Вводились поправки на вторичную экстинкцию (РЖХим, 1955, 1727; 1956, 24976). Величина  $B$  в температурном факторе:  $B = 2,5$  для С и

О и В = 5,0 А<sup>2</sup> для Н. Первоначально знаки  $F$  определялись, исходя из определенной рентгенографической структуры (Robertson J. M., Proc. Roy. Soc., 1936, 157A, 79). Уже первая проекция плотности нейтронного рассеяния выявила положения атомов Н, но уточнялось оно с помощью дифференциального синтеза. Одновременно уточнены положения остальных атомов. Средние межатомные расстояния: С—С 1,380  $\pm$  0,009 А, С—О 1,34, О—О 2,72 А. Среднее расстояние С—Н составляет 1,08 А, что совпадает с известными данными по ИК-спектроскопии. Меньшее значение этой величины (0,86, 0,89 А) получено в некоторых случаях рентгенографически; предполагаемая причина расхождения: несоответствие положения максимума  $\rho$  плотности положению протона при рентгенографии. Исследования. Обсуждены вопросы тепловых колебаний атомов С и Н в соответствии с силами связи. Расстояния О—Н 1,02 А, атомы Н несколько смещены с прямой О—О. Молекулы связаны между собой спиральной водородной связью. Отмечается, что выбор I для прецизионного определения длин водородных связей не совсем удачен из-за большого угла наклона молекулы к плоскости (001). Р. Озеров

**7286. Электронографическое исследование пластической деформации в монокристаллах алюминия.** Кимото (An electron diffraction study on the plastic deformation of aluminium single crystals. Kimoto Kazuo), J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, № 5, 485—495 (англ.)

Пластическая деформация в монокристаллах Al чистотой 99,99 и 99,55% исследовалась по характеру кикучи-линий на электронограммах, полученных с помощью сходящегося под углом 15—20° пучка электронов. Этот метод позволял изучать поверхность  $5 \times 20$  м<sup>2</sup> с различением деформационных полос и однородных участков. В Al высокой чистоты даже при удлинении на 10% искажения столь малы, что однородные участки дают четкую картину кикучи-линий, в то время как на деформационных полосах их не обнаружено. На электронограммах, снятых с Al меньшей чистоты, кикучи-линии размыты при удлинении на 3% и исчезают при удлинении на 7%. Электронографич. картина не изменяется и после снятия электрополировочной слоя 100 м (независимо от чистоты Al). Плотность дислокаций, вычисленная по Коттрелю, составляет  $6 \cdot 10^6$  линий на 1 см<sup>2</sup> ( $\lambda/\text{см}^2$ ) для недеформированного Al обоих сортов,  $4 \cdot 10^7$   $\lambda/\text{см}^2$  на однородных участках кристаллов высокой чистоты, удлинённых на 10%,  $6 \cdot 10^8$   $\lambda/\text{см}^2$  на деформационных полосах тех же кристаллов. Она пропорциональна  $2 \cdot 10^8 \lambda/\text{см}^2$  в кристаллах низшей чистоты, удлинённых на 3%, и  $6 \cdot 10^8 \lambda/\text{см}^2$  при удлинении на 7%. Меньшая плотность дислокаций в более чистом деформированном Al может быть связана с их большей подвижностью в нем.

А. Кацнельсон

**7287. Свойства зон Бриллюэна и аналогичных конструкций в кристаллографическом пространстве.** Наор (Properties of Brillouin zones and analogous geometrical constructs in crystallographic space. Naor Pinhas), Z. Kristallogr., 1956, 107, № 4, 241—246 (англ.)

Дано элементарное геометрич. доказательство положения, высказанного Бриллюэном (Brillouin L., Wave propagation in periodic structures. 2th ed. New York, 1953, pp. 107, 243—248), что объем нижней зоны равен объему элементарной ячейки обратной решетки. Это положение, доказанное Бриллюэном теоретико-групповыми методами, доказывается для так называемых решетчатых комплексов: собранных точек, эквивалентных по отношению к операции трансляции (или вращения), инверсии, отражения или комбинации таких операций. Доказательство основано на эквивалент-

ности всех точек обратной решетки и на возможности заполнения всего пространства зонами  $n$ -го порядка. Оно справедливо для решеток Браве, представляющих частный случай решетчатых комплексов. К. Толмачов 7288. Релятивистские поправки к энергии сцепления щелочных металлов. Каллавей (Relativistic corrections to the cohesive energies of the alkali metals. Callaway Joseph, Phys. Rev., 1956, 102, № 3, 919—920 (англ.))

На основании ур-ния Дирака во втором приближении по  $1/c$  рассчитана энергия сцепления  $U$  щел. металлов и эффективная масса электрона. Волновые функции в нулевом, нерелятивистском приближении берутся согласно методу ячеек, а вклад релятивистских членов учитывается в первом приближении теории возмущений. Все 3 релятивистских члена, включая спин-орбитальное взаимодействие, дают поправки, сравнимые по порядку величины. Численная оценка поправки для К показывает увеличение и приблизительно на 1 ккал/моль, а для Cs — на величину порядка самой  $U$ , поскольку роль релятивистских членов изменяется с зарядом ядра  $Z$  как  $Z^4$ . Качественно увеличение  $U$  объясняется тем, что в металлах валентные электроны проводят вблизи ядра больше времени по сравнению с электронами изолированных атомов. К. Толмачов 7289. Энергетические уровни кристалла, модифицированного легированием или давлением. Пармен-тер (Energy levels of a crystal modified by alloying or by pressure. Parmenter R. H.), Phys. Rev., 1955, 99, № 6, 1759—1766 (англ.)

Рассмотрено движение электрона в бинарном неупорядоченном твердом р-ре с малой конц-ей  $f$  одного из компонентов ( $f \ll 1$ ). Представлены 2 схемы расчета энергетич. спектра на основе известных волновых функций и спектра электрона в идеальном кристалле р-рителя. Согласно схеме 1, с помощью обычного метода «виртуального кристалла» истинный потенциал решетки приближенно заменяется эффективным потенциалом, имеющим периодичность решетки Браве сплава. Энергетич. спектр сплава отыскивается в первом приближении (по  $f$ ) стандартной теории возмущений. Схема 2 расчета более строга, но и более громоздка. Волновая функция здесь отыскивается в виде суммы функций блоховского типа и функции, описывающей быстрые изменения волновой функции вблизи ионов растворенного в-ва и р-рителя. Полученное выражение для поправки к энергетич. спектру чистого р-рителя конкретизируется в применении к кристаллам со структурой типа алмаза. Ш. Коган 7290. Теория колебаний решетки графита. Йосимори, Китано (Theory of the lattice vibration of graphite. Yoshimori Akio, Kitano Yoshiharu), J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, № 4, 352—361 (англ.)

С целью объяснения аномального температурного хода теплоемкости графита исследован спектр собственных колебаний слоистой решетки графита. Принимаются во внимание нецентральные силы, обусловленные валентными связями между ближайшими соседями, лежащими в одной плоскости, центральные силы между ближайшими атомами в соседних плоскостях, а также силы, препятствующие изгибанию плоскостей. Спектр колебаний распадается на 2-мерные колебания с поляризациями, параллельной и перпендикулярной плоскостям. Вычислена функция распределения колебаний по частотам и теплоемкость  $C_v$  в интервале 45—300° К. В пренебрежении малыми упругими силами, препятствующими скольжению плоскостей решетки, поверхности постоянной частоты оказываются цилиндрическими. Благодаря этому в низкотемпературной области ход теплоемкости приближается к закону  $T^2$ , переходя к  $T^3$  лишь при самых низких  $T$ -рах. Для длинных волн

и соответственно низких  $T$ -р теория автоматически дает результаты полуконтинуальной теории Коматсу и Нагамии (Komatsu K., Nagamiya T., J. Phys. Soc. Japan, 1951, 6, 438; РЖФиз, 1956, 3667). При  $T$ -рах  $> 60^\circ$  К согласно с опытом для  $C_v(T)$  значительно лучше, чем в полуконтинуальной теории из-за существенного вклада в теплоемкость коротковолновых колебаний. К. Толмачов

7291. Колебания возмущенной решетки. Эллиотт (The vibrations of a perturbed lattice. Elliott R. J.), Philos. Mag., 1956, 1, № 3, 298—300 (англ.)

Общий метод рассмотрения электронных состояний в возмущенном кристалле распространяется на изучение спектра собственных колебаний решетки с дефектами. В предположении, что частоты и нормированные амплитуды для невозмущенной решетки известны, выводится вековое ур-ние для нахождения частот возмущенной решетки. Оно имеет порядок произведения  $3n$  на число возмущенных ячеек ( $n$  — число атомов в ячейке). Аналитически рассчитаны случаи примесного атома, вакансии и междуузельного атома в линейной цепочке при учете взаимодействия только ближайших соседей, а также примесь атома изотопа. Для случая более легкого изотопа существует локальное колебание с частотой, лежащей выше спектра решетки. Амплитуды колебаний окружающих атомов убывают при этом экспоненциально с расстоянием от атома изотопа. Возмущенные колебания могут обуславливать ИК-поглощение, запрещенное в идеальном кристалле. Локальное колебание может давать изолированные линии поглощения, а также обуславливать тонкую структуру оптич. переходов в примесном центре. К. Толмачов

7292. К изотопическим эффектам в решетках. Апри (Sur les effets isotopiques dans les réseaux. Aпри J.), Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique, 1956, 42, № 1, 51—62 (франц.; рез. англ.)

Общее выражение свободной энергии  $F$  2-компонентной системы АВ, в которой имеются 2 изотопа атомов А ( $A$  и  $A^*$ ), получено в виде разложения по степеням разности масс изотопов. Доказано, что при низких  $T$ -рах эта  $F$  больше суммы  $F$  систем с разделенными изотопами, и поэтому с понижением  $T$ -ры возникает тенденция к распаду системы на 2 фазы А В и  $A^*B$ . Конкретный расчет нижайшего уровня энергии проведен для 1-мерной модели кристалла, в котором учитывается взаимодействие только ближайших соседей, и атомы изотопов расположены через один. Сравнение полностью упорядоченного кристалла  $ABA^*B$  и кристаллов, содержащих разные изотопы  $ABAB$  и  $A^*BA^*B$ , показывает, что в первом случае нулевая энергия выше. Эти результаты обобщают выводы других авторов (РЖХим, 1955, 51431; 1956, 74333) для монокристаллических систем. К. Толмачов

7293. Влияние дефектов на колебания решетки. Монтролл, Поттс (Effect of defects on lattice vibrations. Montroll Elliott W., Potts Renfrey B.), Phys. Rev., 1955, 100, № 2, 525—543 (англ.)

Методом, основанным на использовании функции Грина, исследованы колебания кристаллич. решетки, содержащей дефекты (атомные вакансии, междуузельные атомы и т. п.). Спектр частот дефектной решетки состоит из зон и дискретных уровней. Последним относятся колебания, локализованные вблизи дефекта. Локализация колебания усиливается по мере удаления соответствующего дискретного уровня от границы зоны. Конкретные расчеты произведены для линейной 1-атомной цепочки и простой куб. (тоже 1-атомной) решетки. Вычислена нулевая энергия  $\Delta E$  дефекта, равная разности между энергиями дефектной и идеаль-

ной решетки при абс. нуле. Расчет  $\Delta E$  для решетки с двумя дефектами и  $\Delta E$  для решетки с одним единственным дефектом позволяет найти энергию взаимодействия (через локальные колебания) двух дефектов при низких  $T$ -рах. В 1-атомной решетке идентичные дефекты притягиваются. Энергия притяжения двух атомов легкого изотопа в линейной цепочке тяжелого изотопа обратно пропорциональна кубу расстояния между ними. Это взаимодействие может играть роль при распаде  $\beta$ -ра изотопов. Наоборот, 2 атома, из которых один легче, а другой тяжелее атомов основной решетки, отталкиваются. Энергия взаимодействия двух идентичных дефектов в простой куб. решетке изменяется с расстоянием  $r$ , как  $r^{-1} \exp(-Ar)$ , где  $A$  — константа.

Ш. Коган

**7294. Энергия образования вакансий в металлах и сплавах. Герцрикен С. Д.** (Про энергия утворення вакансій в металах і сплавах. Герцрикен С. Д.). Укр. фіз. ж., 1956, 1, № 2, 193—203 (укр.; рез. русс.)

На основании литературных данных по тепловому расширению и электросопротивлению по ф-ле автора вычислены энергии образования вакансий в Au, Cu, Ag, Al, Pt и сплавах Ag-Au.

А. Хейнман

**7295. Диффузия примесей в арсениде индия. Шиллманн (Die Diffusion von Fremdstoffen in Indiumarsenid. Schillmann E.).** Z. Naturforsch., 1956, 11a, № 6, 472—477 (нем.)

Измерены коэф. диффузии  $D$  примесей Mg, Zn, Cd, Ge, Sn, S, Se и Te в InAs (I) в интервале  $T$  600—900°. Эти элементы растворимы в InAs. Измерение основано на определении в образце (I) положения  $p$ — $n$ -перехода, который образуется и перемещается в результате диффузии примеси, изменяющий тип проводимости Ina (обратный). Для измерения  $D$  элементов II группы (акцепторы) в I предварительно вводили S для создания проводимости  $n$ -типа, в для измерения  $D$  элементов IV и VI групп (допур) предварительно вводили Zn. Положение  $p$ — $n$ -перехода определяли по знаку термо-э.д.с. В исследованном интервале  $T$   $D$  описывается ур-нием  $D = D_0 \exp(-Q/kT)$ , где  $D_0$  (в  $\text{см}^2 \text{сек}^{-1}$ ) и  $Q$  (в эв) соответственно равны: Mg  $1,98 \cdot 10^{-6}$ , 1,17; Zn  $3,11 \cdot 10^{-6}$ , 1,17; Cd  $4,35 \cdot 10^{-6}$ , 1,17; Ge  $3,74 \cdot 10^{-6}$ , 1,17; Sn  $1,49 \cdot 10^{-6}$ , 1,17; S 6,78, 2,20; Se  $12,55$ , 2,20; Te  $3,43 \cdot 10^{-6}$ , 1,28.

А. Хейнман

**7296. К методике исследования самодиффузии вольфрама. Васильев В. П., Черноморенко С. Г.,** Завод. лаборатория, 1956, 22, № 6, 688—691

Разработан метод определения коэф. диффузии, при котором измерения производятся непрерывно во время диффузионного отжига. Метод основан на измерении активности толстого слоя радиоактивного изотопа, нанесенного на образец. Диффузия  $W^{185}$  в W исследована при  $T$ -рах 1560—1726° K. Толщина слоя  $W^{185} \approx 40$ —50  $\mu$ . Найдено  $D_W = 6,3 \cdot 10^7 \exp(-135800/RT) \text{ см}^2 \text{сек}^{-1}$ . С точностью до 7% энергии активации  $Q$  удовлетворяет теоретич. ур-нию  $Q = RT \ln A$ , где  $T$  (пл.) для W принята равной 3660° K.

А. Хейнман

**7297. Исправления к статье: Клейн «Поверхностная миграция углерода на вольфраме» (Erratum. Klein Ral ph),** J. Chem. Phys., 1954, 22, № 11, 1952 (англ.)

K PЖХим, 1956, 70987.

**7298. Исследование диффузии циркония в  $\gamma$ -уран. Ада, Филибер (Etude de la diffusion uranium-zirconium en phase gamma. Adda Yves, Philibert Jean),** C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 26, 3081—3083 (франц.)

При помощи точечного рентгеноспектрального анализа исследована диффузия  $\beta$ -Zr в  $\gamma$ -U. По методу Монтано определены коэф. диффузии  $D$  при  $T$ -рах 900, 1000, 1040 и 1075°.  $D$  является функцией конц-ии Zr,

достигая минимума при  $\sim 30$ -ат. % Zr. Для этой конц-ии  $Q = 26,3 \text{ ккал/моль}$ ,  $D_0 = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{сек}^{-1}$ .

Ю. Козманов

**7299. Тепловое расширение натрий-вольфрамовых бронз с кубической решеткой. Розен, Пост, Банкс (The thermal expansion of cubic sodium tungsten bronzes. Rosen C., Post B., Banks E.),** Acta crystallogr., 1956, 9, № 6, 477—478 (англ.)

Рентгенографическим методом измерены коэф. линейного теплового расширения  $\alpha$  порошков куб.  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  ( $0,845 > x > 0,300$ ) в интервале 20—550°. Ниже некоторой  $T$ -ры «перехода» (которая равна 210° для  $x = 0,300$ , проходит через минимум, 165°, для  $x = 0,500$  и возрастает до 250° при  $x = 0,845$ )  $\alpha$  для всех бронз равен  $(11,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ . Выше  $T$ -ры перехода  $\alpha$  резко падает до  $5 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  при  $x = 0,300$  и  $x = 0,845$  и до  $4 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  (миним. значение) при  $x = 0,500$ . Рентгенограммы не обнаруживают структурных превращений в точке перехода. По мнению авторов, резкое изменение  $\alpha$  нельзя объяснить превращением порядок — беспорядок. На основании аналогии в поведении бронз и  $\text{WO}_3$  сделан вывод, что силы, обуславливающие аннотропию  $\text{WO}_3$  при 20°, сохраняются и в решетке бронз.

А. Хейнман

**7300. Объемная упругость элементов при сверхвысоких давлениях. Рябинин Ю. Н.,** Физ. металлов и металловедение, 1956, 2, № 2, 225—236

По эксперим. данным Бриджмена для зависимости  $V = f(p)$  рассчитаны значения модуля объемного сжатия  $K$  в интервале давл.  $P$  5000—10000  $\text{кг/см}^2$  для 51 элемента. Для элементов, не имеющих в исследованном интервале  $P$  полиморфных переходов,  $K$  линейно возрастает с  $P$ . Для элементов, имеющих полиморфные превращения,  $K$  может при переходе увеличиваться, уменьшаться или оставаться без изменения. В первых двух случаях зависимость  $K$  от  $P$  описывается двумя прямыми. Анализ зависимости  $K$  от  $P$  для всех исследованных элементов позволил обнаружить не замеченные ранее скачки  $K$  или изменения в наклоне кривой  $K = f(p)$ , имеющие место при отсутствии скачка объема у Zr, графита, Tl, K, Mg, Mn и Th. Такое изменение упругости, возможно, свидетельствует о том, что под сверхвысоким  $P$  в указанных элементах происходит какие-то внутренние превращения, протекающие без заметного изменения объема. Найден коэф. ур-ния состояния  $V = f(p)$  и ур-ния  $K = f(p)$  и показано, что значения  $V$  и  $K$ , вычисленные по этим ур-ниям, хорошо совпадают со значениями, полученными на опыте. Вычислены атомные объемы элементов и показано, что под действием сверхвысокого  $P$  они уменьшаются соответственно периодич. строению электронных оболочек атомов. Расчет показывает, что при давл. 50000  $\text{кг/см}^2$  атомные объемы будут иметь уже слабую периодич. зависимость от атомного номера.

Резюме автора

**7301. Упрощенный расчет упругих констант произвольно ориентированных монокристаллов. Либберман, Зиринский (A simplified calculation for the elastic constants of arbitrarily oriented single crystals. Lieberman David S., Zirinsky Stanley),** Acta crystallogr., 1956, 9, № 5, 431—436 (англ.)

Изложена простая и общая схема трансформации упругих констант (или элементов любого тензора 4-го ранга, содержащего 2 симметричных тензора 2-го ранга) из одной прямоугольной системы координат в другую, повернутую относительно первой. Применение описанного метода сводит до минимума число необходимых операций с соответствующим уменьшением возможности ошибок в вычислениях.

**7302. Сравнение характеристических потерь энергии электронов с тонкой структурой рентгеновских спек-**



тров поглощения. **Лидер, Мендловиц, Мартон** (Comparison of the characteristic energy losses of electrons with the fine structure of the X-ray absorption spectra. *Leder Lewis B., Mendlowitz H., Marton L.*, *Phys. Rev.*, 1956, **101**, № 5, 1460—1467 (англ.))

Положения максимумов тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения элементов Ag, Ca, Be, Co, Cu, Li, Mg, Ni, Pt, Se, Zn и солей NaCl, KCl и KBr сравниваются с положениями максимумов характеристик. потеря энергии электронов при их прохождении через тонкие пластинки или при отражении от последних. Точность определения положения максимумов характеристик. потеря 1—2 эв. В некоторых случаях наблюдается хорошее совпадение, особенно для Al, NaCl, KCl и KBr. На ряде примеров показано, что спектр характеристик. потеря одного элемента может быть приведен к аналогичному спектру соседнего элемента умножением на отношение квадратов межатомных расстояний.

**И. Никифоров 7303. Флуоресценция полевых шпатов. Пшибрам** (Zur Fluoreszenz der Feldspäte. *Przibram Karl*, *Anz. Österr. Akad. Wiss. Math.-naturwiss. Kl.*, 1955, **92**, № 1—15, 265—266 (нем.))

Указано, что радиофлуоресценция амазонита (I) не наблюдается для образцов I другого месторождения и, в связи со слабой яркостью свечения, вообще не является вполне установленной. Зеленая флуоресценция всех полевых шпатов исчезает при прокалке и снова восстанавливается после короткого и сильного или длительного и слабого нагревания. Сравнение спектров зеленой флуоресценции I и других полевых шпатов со спектрами синтетич. полевого шпата с примесью Mn подтверждает роль Mn как активатора зеленого свечения. Параллелизм между окраской и флуоресценцией амазонита иногда отсутствует, что приписано различным валентным состояниям Mn, обуславливающим окраску и свечение.

**А. Хейнман 7304. Кинетика свечения фосфора ZnS-Cu, Co в области независимости выхода свечения от интенсивности возбуждающего света. Антонов-Романовский В. В., Винокуров Л. А.**, *Оптика и спектроскопия*, 1956, **1**, № 1, 71—76

В продолжение работы, опубликованной ранее (РЖХим, 1957, 3597) показано, что неравенство световых сумм, определяемых по кривым разгорания и затухания свечения, в области «плато» для фосфора ZnS-(Cu, Co) вызвано изменением во время разгорания распределения электронов и дырок по уровням захвата различной глубины. Из температурного смещения «плато» приблизительно оценены энергии локализации электронов  $\epsilon^-$  и дырок  $\epsilon^+$  на наиболее глубоких уровнях захвата. Найдено  $\epsilon_{Cu}^- \approx \epsilon_{Cu}^+ \approx 0,33$  эв,  $\epsilon_{Cu, Co}^- \approx 0,35$  эв и  $\epsilon_{Cu, Co}^+ \approx 0,44$  эв. Так как  $\epsilon_{Cu}^- \approx \epsilon_{Cu}^+$ , то самые глубокие уровни захвата дырок у фосфоров ZnS-Cu и ZnS-(Cu, Co) одинаковы. По-видимому, эти уровни являются неонизованные центры свечения Cu.

**А. Хейнман 7305. Влияние температуры на границу собственного оптического поглощения щелочногалогенидных кристаллов. Мартинсен** (Der Einfluß der Temperatur auf die Kante der optischen Eigenabsorption von Alkalihalogeniden. *Martienssen Werner*, *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen. Math.-phys. Kl.* 11a, 1955, № 11, S. 257—262 (нем.))

На сублимированных при 20° С и отожженных при 300° С тонких (18—25 мμ) пленках KBr, RbBr и KJ детально исследованы форма и положение наиболее длинноволновой полосы собственного поглощения (ПСП) при 20—573° К. Коэфф. поглощения  $K$  измерен вплоть до максимума ПСП. С ростом  $T$ -ры максимум смещается

в сторону длинных волн, ПСП понижается и расширяется. В случае KJ при 20° К наблюдаются слабые дополнительные максимумы при 200 и 220 мμ. Полуширина ПСП при 20° К для различных солей равна 5·10<sup>-2</sup>—8·10<sup>-2</sup> эв. Температурный коэфф. смещения границы поглощения  $\partial h\nu/\partial T$  сильно зависит от определения этой границы. Так для RbBr  $\partial h\nu_{(макс.)}/\partial T = -6,5 \cdot 10^{-4}$  эв/°К, а  $\partial h\nu'/\partial T = -19,3 \cdot 10^{-4}$  эв/°К; здесь  $\nu_{(макс.)}$  и  $\nu'$  — соответственно частоты в максимуме ПСП и в точке ПСП, где  $K = 1/34 500 K_{(макс.)}$ . Для KBr и KJ  $\partial h\nu_{(макс.)}/\partial T$  соответственно равны  $-6,7 \cdot 10^{-4}$  и  $-7,9 \cdot 10^{-4}$  эв/°К. Предложены эмпирич. ф-лы: 1. Для относит. смещения максимума:  $(\partial h\nu_{(макс.)}/\partial T) \cdot (1/h\nu_{(макс.)}; 0^\circ K) = -\alpha$ , где  $\alpha$  — коэфф. объемного термич. расширения кристалла. 2. Для полуширины ПСП:  $H_T - H_0 = (1/N) S_0^T C_0 \Delta T =$  средней тепловой энергии молекулы, где  $H_T$  и  $H_0$  — полуширина при  $T$  и 0° К,  $C_0$  — уд. теплоемкость и  $N$  — число молекул в 1 см<sup>3</sup>. Повышение  $T$ -ры оказывает на ПСП такое же влияние, как увеличение конц-ии термич. дефектов решетки (РЖХим, 1955, 36783). Исходя из этого вычислено, что средняя энергия образования дефектов в расчете на 1 молекулу равна 0,27 эв.

**А. Хейнман 7306. Температурная зависимость поглощения трехсернистой сурьмы в видимой области спектра. Шлейка А., Микалькевичус М.** (Stibio sulfido absorbicijos matomojo spektro srityje priklausomybė nuo temperatūros. *Šileika A., Mikalkevičius M.*, *Mokslo darbai. Vilniaus valst. univ. Mat., fiz. ir chem. mokslų ser.*; Уч. зап. Вильнюсск. ун-т, Сер. матем., физ. и хим. н., 1956, **5**, 69—78 (лит.; рез. русс. См. РЖХим, 1957, 237.

**7307. Инфракрасные спектры SiO<sub>2</sub> в области 400—600 см<sup>-1</sup>. Рейцел** (Infrared spectra of SiO<sub>2</sub> from 400 to 600 cm<sup>-1</sup>. *Reitzel J.*, *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, № 12, 2407—2409 (англ.))

Для  $\alpha$ -кварца (I),  $\alpha$ -кристобалита (II) и стеклообразного кремнезема (III) измерена отражательная способность в области 400—600 см<sup>-1</sup> при углах падения 20 и 70°. По методу, предложенному Чинаном (*Sinton I.*, *J. Opt. Soc. America*, 1951, **41**, 336), определены оптич. постоянные  $n$  и  $k$  и найдены колебательные частоты в этой области. В случае I применялась поляризованная радиация и образец ориентировался относительно осей. Получены интенсивные полосы с частотами: I 455 ( $E \perp Z$ ), II 493 и III 465 см<sup>-1</sup>. В результате сравнения с данными по спектрам комб. расс. этих в-в сделан вывод, что все найденные полосы относятся к одному, по-видимому, вырожденному классу колебаний.

**В. Колесова**

**7308. Свойства сублимированных пленок теллура. Сакураи** (Propriétés des lames évaporées de tellure. *Sakurai T.*, *J. phys. et radium*, 1956, **17**, № 3, 274—277 (франц.; рез. англ.))

Исследования электросопротивления и коэфф. поглощения в ИК-области (1—18μ) показывают, что пленки Т состоят из микрокристаллов и аморфной части. Микрокристаллы имеют свойства массивного материала, слегка искаженные влиянием аморфной части пленки. Сопротивление аморфной части очень велико и обладает малым температурным коэфф. Нагревание или электронная бомбардировка пленки увеличивает долю кристаллизованной части. Длинноволновый край поглощения расположен около 3,3 μ, что приблизительно совпадает с энергией активации (0,34 эв), полученной из температурной зависимости проводимости для массивного кристалла. Сопротив-

ление аморфной части уменьшается с ростом давления окружающего газа ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$  и  $CO_2$ ). Ю. Ирхин

7309. Субмикроволновое поглощение бромата калия. Иокотэва, Тацудзакэ (Sub-microwave absorptions in potassium bromate. Yokozawa Yasaburo, Tatsuzaki Itaru), J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, № 1, 85 (англ.)

В диапазоне 120—270 Мгц в порошке  $NaBrO_3$  обнаружено большое число линий поглощения, слабых при т-ре сухого льда и сильных при т-ре жидкого азота; интервалы между линиями 30—40 кгц. При комнатной т-ре поглощение не обнаружено. По-видимому, линии поглощения обусловлены дефектами решетки, хотя возможна также их связь с колебаниями решетки.

Т. Бирштейн

7310. Действие нейтронной бомбардировки на цинк-сульфидный фосфор. Смит (Effect of neutron bombardment on a zinc sulfide phosphor. Smith Alan W.), Phys. Rev., 1956, 101, № 4, 1263 (англ.) Показано, что модель люминесценции Ламба и Кли-на (РЖХим, 1956, 21805), согласно которой нейтронная бомбардировка создает центры захвата дырок, лучше объясняет изменение диэлектрич. проницаемости и других свойств  $ZnS$ -фосфоров при бомбардировке (РЖХим, 1956, 42439), чем модель Класена — Шона, согласно которой бомбардировка создает центры захвата электронов.

А. Хейнман

7311. Главная частота решетки  $MgO$ . Саксена, Висванатхан (Principal lattice frequency of  $MgO$ . Saksena B. D., Viswanathan S.), Proc. Phys. Soc., 1956, B69, № 2, 129—138 (англ.) Экспериментальные данные по дисперсии  $MgO$  в области 0,36—5 мк укладываются в дисперсионную ф-лу с резонансной длиной волны  $\lambda_i$  25,26 м. С использованием  $\lambda_i$

и эксперим. значений  $\epsilon$  и  $n_0^2$  определяются параметры сил отталкивания  $p_0 A \exp(-R/p)$  и рассчитываются собственные частоты колебаний для волновых векторов  $(\pi/d)$  (1,0,0) и  $(\pi/2d)$  (1,1,1). Зависимость от частоты показателя преломления, коэфф. поглощения и отражения рассчитывается по дисперсионной ф-ле с учетом затухания в хорошем согласии с опытом. Наблюдаемые побочные максимумы поглощения и отражения интерпретируются как комбинационные частоты, проявляющиеся вследствие ангармонизма колебаний.

К. Толыго

7312. Химическая связь в полупроводниках. Моузер, Пирсон (Chemical bond in semiconductors. Mooser E., Pearson W. B.), Phys. Rev., 1956, 101, № 5, 1608—1609 (англ.)

Указано, что для появления полупроводниковых свойств необходимо наличие ковалентных связей. При этом в атомных полупроводниках должны образоваться замкнутые  $s$ - и  $p$ -оболочки, а в соединениях один из двух связанных атомов, который принадлежит к IV—VII группам периодической системы, должен иметь замкнутую оболочку. Установлено соотношение между числом валентных электронов  $n_e$ , числом атомов элементов IV—VII групп на одну молекулу  $n_a$  и числом связей  $b$ :  $(n_e/n_a) + b = 8$ , которое иллюстрируется на примере ряда соединений. Рассмотрена структура полупроводника  $CdSb$  с аномальным расположением связей. Наличие непрерывной сети валентных связей и отсутствие связей между атомами с незаполненными орбитами отличает полупроводники от других твердых тел.

К. Толыго

7313. Вхождение примесей в арсенид индия и их влияние на свойства последнего. Шильман (Über Einbau und Wirkung von Fremdstoffen in Indiumarsenid. Schillmann E.), Z. Naturforsch., 1956, 11a, № 6, 463—472 (нем.)

$InAs$  (I) получали из  $In$  и  $As$  чистотой 99,99999%. В присутствии примесей I обладал  $n$ -проводимостью с конц-ией носителей  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , проводимостью  $\sigma \sim 180 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  и подвижностью электронов  $23\,000 \text{ см}^2/\text{в.сек.}$  Примеси  $Mg$ ,  $Ca$ ,  $Zn$ ,  $Cd$ ,  $Si$ ,  $Ge$ ,  $Sn$ ,  $S$ ,  $Se$  и  $Te$  (чисте 99,99%) вводились в расплав, из которого производилась направленная кристаллизация I. Конц-ию примесей в кристалле и коэфф. распределения определяли из измерений постоянной Холла и  $\sigma$ .  $Ca$  не создает дефектов в I, что приписано либо его нерастворимости в I, либо поверхностному окислению частиц  $Ca$ . Элементы II и IV групп замещают  $In$  в решетке I, образуя соответственно акцепторы и доноры. Элементы VI группы замещают  $As$ , образуя доноры. При рассмотрении кривых распределения примесей особое внимание уделено области собственной проводимости при большой величине отношения подвижности электронов и дырок. Измерения в области 60—1000° К показывают, что энергия ионизации всех примесей  $\ll 0,005 \text{ эв.}$  При увеличении конц-ии примесей  $\sigma$  проходит через максимум, после которого падение подвижности доминирует над возрастанием плотности носителей заряда.  $Cu$ ,  $Ag$  и  $Au$  не растворимы в I.

А. Хейнман

7314. Гашение фотопроводимости в сернистой ртут. Шнейдер А. Д., Ж. техн. физики, 1956, 26, № 7, 1433—1436

Измерения, аналогичные проведенным на  $CdS$  (РЖХим, 1957, 241), выполнены на монокристаллах красной  $HgS$ . Результаты подтверждают выводы цитированной работы.

А. Хейнман

7315. Физическая теория поверхности полупроводников. Гарретт, Браттен (Physical theory of semiconductor surfaces. Garrett C. G. B., Brattain W. H.), Phys. Rev., 1955, 99, № 2, 376—387 (англ.)

Развита общая теория распределения зарядов вблизи поверхности полупроводника (III) и ее применение к описанию ряда эффектов. Адсорбция ионов или дипольных молекул на поверхности III, а также заполнение поверхностных уровней приводит к искривлению зон и возникновению в объеме III области объемного заряда, простирающейся на расстояния порядка длины экранирования. При большом запорном искривлении зон у поверхности может образоваться слой с проводимостью, обусловленной носителями другого знака (обратный слой), отделенный от основного объема III областью истощения (слой Мотта — Шоттки), в которой практически отсутствуют носители обоих знаков. На основе метода квазифермиевских потенциалов Шокли найден ход потенциала и конц-ии свободных носителей в области объемного заряда. Основное падение приходится на слой Мотта — Шоттки; в то же время большая часть объемного заряда может оказаться сосредоточенной в тонком по сравнению с длиной экранирования обратном слое. Полученные ф-лы дают зависимость приповерхностной проводимости от поверхностного потенциала  $\Psi_s$  (без учета эффекта снижения подвижности носителей в приповерхностном слое) и тока инжекции через поверхность от положения квазифермиевского уровня неосновных носителей. Рассмотрен вопрос о том, насколько наблюдающееся в опыте изменение контактного потенциала при адсорбции обусловлено изменением  $\Psi_s$  и в какой части изменением ионного слоя.

Э. Рашба

7316. Время жизни носителей тока и модель луншек с точки зрения закона действующих масс. Гофман (Lebensdauerfragen und Trap-Modell vom Standpunkt des Massenwirkungsgesetzes. Hoffmann Arnulf), Halbleiterprobleme, 1954, 2, Braunschweig, 1955, 106—144 (нем.; рез. англ.) Обзор вопросов рекомбинации и понятия времени

жизни носителей тока в полупроводниках на основе модели ловушек, которая рассматривается с точки зрения кинетики хим. р-ций. К. Толстого

**7317.** Теоретические и экспериментальные данные об эффективной массе электронов в кристалле. Зерафин (Theoretisches und Experimentelles zur effektiven Masse von Kristallelektronen. Seraphin B.), Halbleiterprobleme, 1954, 2, Braunschweig, 1955, 40—58 (нем.; рез. англ.)

**7318.** Система полупроводник/полупроводник. Зейлер, Гейст (Das System Halbleiter/Halbleiter. Seiler K., Geist D.), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 1, 13—20 (нем.)

Обзор. Описано получение кристаллов Ge и Si с  $p-n$ -переходами, емкость  $p-n$ -переходов, их вольтамперные характеристики, а также эффекты, связанные с захватом носителей в ловушках. Библ. 14 назв. Э. Рамба

**7319.** Система газовая фаза/полупроводник и система металла/полупроводник. Шультц, Хартен (Das System Gasphase/Halbleiter und das System Metall/Halbleiter. Schultze W., Harten H.-U.), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 1, 20—28 (нем.)

Обзор. Рассмотрены некоторые эффекты, связанные с адсорбцией газовых молекул на поверхности полупроводников, а именно: изменение скорости генерации и рекомбинации электронно-дырочных пар и возникновение поверхностного электрич. двойного слоя и приповерхностного изгиба зон. Обсуждается выпрямление тока на контакте металл — полупроводник. Библ. 23 назв. Э. Рамба

**7320.** Исследование кристаллического  $Zn_3P_2$  при низких температурах. Лагреноди (Étude de  $P_2Zn_3$  cristallisé aux basses températures. Lagrenaudie J.), J. phys. et radium, 1956, 17, № 4, 359—362 (франц.)

Исследованы фотопроводимость на переменном и постоянном токе, фотоэлектромagnetный эффект, кривые «термовысвечивания» фототока после освещения при низкой  $t$ -ре и спадение фототока во времени в интервале 140—290° К. Предложена схема электронных уровней  $Zn_3P_2$  и рассмотрено участие уровней в различных эффектах. По сложности зонной структуры  $Zn_3P_2$  лежит между Si или Ge и C.S. Диффузионная длина равна  $\sim 10 \mu$  при 290° К, время жизни носителей тока слабо зависит от  $t$ -ры, рекомбинация на поверхности незначительна. А. Хейнман

**7321.** Термо-э. д. с. сплавов Pd-Ag и Pd-Rh. Тейлор, Коле (Thermoelectric powers in palladium-silver and palladium-rhodium alloys. Taylor J. C., Coles B. R.), Phys. Rev., 1956, 102, № 1, 27—30 (англ.)

Термо-э. д. с. сплавов Pd-Ag (I) (0—100 ат. % Pd) измерены в интервале 77—273° К в паре с Pt и пересчитаны в абс. термо-э. д. с. а. Установлено, что  $\alpha$  весьма чувствительна к наличию незаполненных состояний (дырок) в  $d$ -зонах: дырки появляются в I, начиная с 40% Pd, что сопровождается резким падением  $\alpha$ , которая достигает минимума при  $\sim 55\%$  Pd.  $\alpha$  быстро возрастает с увеличением конц-ии каждого из компонентов в сплавах, содержащих  $> 90\%$  Pd или Ag. Это приписано отклонению поверхности Ферми от строго сферич. при конц-ии  $s$ -электронов  $> 0,9$  на 1 атом в сплавах, богатых Ag, или участию в проводимости дырок из  $d$ -зон в сплавах, богатых Pd. Значения  $\alpha$ , полученные для чистых металлов экстраполяцией результатов для сплавов, где эти эффекты отсутствуют, хорошо согласуются с простой теоретич. моделью. А. Хейнман

**7322.** Гексагидрат сульфата гуанидина-ванадия — новый сегнетоэлектрик. Ремейка, Мерз (Guanidine vanadium sulfate hexahydrate: a new ferro-

electric material. Remaika J. P., Merz W. J.), Phys. Rev., 1956, 102, № 1, 295 (англ.)

Крупные кристаллы  $C(NH_2)_3V(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (I), изоморфные с описанным ранее  $C(NH_2)_3Al(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (II) (РЖХим, 1956, 18631), выращены из р-ра эквивалентных кол-в  $V_2O_5$  и карбоната гуанидина в  $H_2O$  с небольшим избытком  $H_2SO_4$ . Кристаллы I имеют пурпурно-красный цвет в проходящем свете. I и II обладают весьма близкими физ. свойствами. Спонтанная поляризация при 20° равна  $0,38 \mu\kappa/\text{см}^2$ . Диэлектрич. проницаемость  $\epsilon_s$  вдоль сегнетоэлектрич. оси несколько выше, чем у II, петли гистерезиса при 60  $^\circ\text{C}$  значительно более резки, чем у II, а коэрцитивное поле больше, чем в II ( $\sim 6000 \text{ в/см}$  при 60  $^\circ\text{C}$  и 20°). А. Хейнман

**7323.** Исследование образования твердых растворов  $PbTiO_3$  в  $BaTiO_3$  при помощи измерения сегнетоэлектрических свойств. Бергштейн (Untersuchung über die Bildung fester Lösungen von Bleititanat in Bariumtitanat mittels Messung seignetteelektrischer Eigenschaften. Bergstein A.), Сб. чехосл. хим. работ, 1956, 21, № 1, 34—40 (нем.) См. РЖХим, 1956, 46187

**7324.** О термоэлектрических явлениях в одновалентных металлах. Такано (一價金屬に於ける熱電現象について. 武野正三), 物性論研究, Буссайрон кэнкю, 1956, № 96, 37—48 (япон.)

**7325.** Исследования эффекта Холла в сверхпроводниках. II. Теория. Льюис (Search for the Hall effect in a superconductor. II. Theory. Lewis H. W.), Phys. Rev., 1955, 100, № 2, 641—645 (англ.)

Рассмотрена возможность теоретич. интерпретации полученных в сообщении I (РЖХим, 1954, 47785) эксперим. данных, свидетельствующих об отсутствии эффекта Холла (ЭХ) в сверхпроводниках. Путем рассмотрения движения заряженной жидкости без трения получены ур-ния, отличающиеся от обычных ур-ний Лондона. Отличие это, обычно (в других явлениях) несущественное, приводит к тому, что из новых ур-ний вытекает наличие нормального ЭХ, в то время как из ур-ний Лондона — полное его отсутствие. Если учесть, что новые ур-ния получены более строгим путем, следует сделать вывод, что ур-ния Лондона не объясняют отсутствия ЭХ. Этот факт не может объяснить также и двухжидкостная модель. Ш. Коган

**7326.** К электропроводности записи меди. Андриевский А. И., Волощенко В. И., Мищенко М. Т., Ж. техн. физики, 1955, 25, № 14, 2422—2427

Подробное изложение опубликованной ранее статьи (РЖХим, 1954, 17859).

**7327.** Электрические свойства халкогенидов висмута. II. Электрические свойства селенида висмута  $Bi_2Se_3$ . III. Электрические свойства теллурида висмута ( $Bi_2Te_3$ ). Копоров П. И., Ж. техн. физики, 1956, 26, № 7, 1394—1405

II. Исследованы проводимость  $\sigma$ , постоянная Холла  $R$  и коэфф. термо-э. д.  $\alpha$  поликристаллич. и монокристаллич. образцов  $Bi_2Se_3$  (I) в интервале  $t$ -р 20—700° К. Иногда до  $t$ -ры жидкого воздуха. Все образцы при 20° обладали  $n$ -проводимостью.  $\sigma$  монокристаллов в направлении плоскостей спайности при 20° равны  $\sim 2 \cdot 10^3 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  и уменьшается с ростом  $t$ -ры. В перпендикулярном направлении  $\sigma$  в 30 раз меньше.  $R$  при 20° при направлении тока вдоль плоскостей спайности и  $R$  в перпендикулярном направлении одинаковы и равны  $2 \cdot 10^{-1} \text{ см}^3/\text{кул}$ , что соответствует конц-ии носителей  $\sim 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .  $R$  постоянна в интервале 130—300° К, возрастает в интервале 300—500° К и далее уменьшается при 20° равен  $\sim 70 \mu\text{в/град}$  С как в направлении плоскостей спайности, так и перпендикулярно им. Выше 500° К наблюдается анизотропия  $\alpha$  и перемена знака.



При 20° подвижность носителей в направлении плоскостей спайности равна  $\sim 500 \text{ см}^2/\text{в сек.}$ , а перпендикулярно им  $\sim 20 \text{ см}^2/\text{сек.}$  Избыток Bi или Se (десятые доли %) не влияет на  $\sigma$ ,  $R$  и  $\alpha$ . Высокая  $\sigma$  и особенности ее изменения с  $T$ -рой приписаны наличию электронов проводимости, связанных со слоями атомов Bi в монокристаллах I. Рост кон-ции носителей при высоких  $T$ -рах приписан ионизации слоев атомов Se.

III. Измерения, описанные выше, проведены на  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . При 20° монокристаллы имеют  $n$ -проводимость.  $\sigma$  в направлении плоскостей спайности при 20° равна  $\sim 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , а в перпендикулярном направлении  $\sim 30 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ .  $R$  при направлении э. д. с. Холла и тока вдоль плоскостей спайности равна  $2,5 \cdot 10^{-1} \text{ см}^2/\text{кул.}$  Энергия активации, вычисленная из  $R = f(T)$ , равна 0,3 эв и совпадает с порогом ИК-фотопроводимости, т. е. уже  $\sim 20^\circ$  наблюдается собственная проводимость, а сильно анизотропен. Интерпретация результатов аналогична предложенной для I. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 77431.

A. Хейнман 7328. Влияние точечных дефектов на электрические свойства меди. II. Термоэлектродвижущая сила. Блатт (Effect of point imperfections on the electrical properties of copper. II. Thermoelectric power. Blatt F. J.), Phys. Rev., 1955, 100, № 2, 666—670 (англ.)

На основе зонмерфельдовской модели свободных электронов вычислены изменения термоэлектрич. свойств Cu в результате добавления As, а также в результате образования в решетке Cu атомных вакансий и междузельных атомов. Во всех трех случаях изменение термо-э. д. с. должно быть значительным и вполне измеримым. Это необходимо учитывать в тех случаях, когда термопара, используемая для измерения  $T$ -ры, подвергается облучению. Вычисления для Cu—As хорошо согласуются с эксперим. данными (Bogelius и др., Leiden Comm., 1930, 206b). Часть I см. РЖХим, 1956, 71015.

III. Коган 7329. Определение комплексной диэлектрической проницаемости для твердого тиациклогексана. Рейниш (Mesure de la constante diélectrique complexe dans le thiacyclohexane solide. Reinisch Lydia), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 25, 2915—2918 (франц.)

Измерена комплексная диэлектрич. проницаемость  $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$  для тиациклогексана в интервале частот  $f$  от 80 гц до 400 кГц и при  $T$ -рах от  $-180$  до  $-20^\circ$ . При  $-67$  и  $-30^\circ$   $\epsilon'$  претерпевает резкий скачок, величина которого зависит от  $f$ . Зависимости  $\epsilon'' = f(T)$  в области каждой из этих  $T$ -р представляются кривыми с острым максимумом. М. Мосевичкий

7330. О границах применимости водородоподобной модели примесных центров. Риккейзен (The validity of the hydrogen-like approximation for impurity levels. Rickayzen G.), J. Electronics, 1955, 1, № 2, 122—125 (англ.)

Рассмотрены ошибки, возникающие при замене реального поля примесного атома, в котором движется электрон, кулоновским полем. Рассмотрено влияние поляризации среды на движущийся электрон. Приведены критерии применимости водородоподобной модели. Указано, что при расчете по этой модели возможны ошибки до 10%. Л. Маковский

7331. Влияние паров воды на поверхностный потенциал германия. Хатсон (Effect of water vapor on germanium surface potential. Hutson A. R.), Phys. Rev., 1956, 102, № 2, 381—385 (англ.)

Поверхность Ge в нормальных условиях покрыта тонкой пленкой адсорбированной воды. Расчет, основанный на известных диэлектрич. свойствах такой пленки, показывает, что зависимость энергетич. уровней поверхностных донорных ионов от толщины пленки

позволяет количественно объяснить результаты опытов по изменению поверхностного потенциала  $p$ -Ge с влажностью воздуха. А. Хейнман

7332. Об антиферроэлектричестве дейтерированного диаммонийортопериодата. Абоав, Гренихер, Петтер (Über die Antiferroelektrizität von deuteriertem Diammoniumorthoperiodat. Aboav D., Gränicher H., Petter W.), Helv. phys. acta., 1955, 28, № 4, 299—303 (нем.)

Изучено влияние замены водорода дейтерием в  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$  (I) на его антиферроэлектрич. (антисегнетоэлектрич.) свойства.  $T$ -ра превращения смещается с  $-22$  до  $-7^\circ$ . Описана методика получения  $(\text{ND}_4)_2\text{D}_3\text{JO}_6$ . Структура последнего не отличается от структуры I. В. Урбах

7333. Исследование скоростей поверхностной рекомбинации на германии фотоэлектромагнитным методом. Бак, Браттен (Investigations of surface recombination velocities on germanium by the photoelectromagnetic method. Buck T. M., Brattain W. H.), J. Electrochem. Soc., 1955, 102, № 11, 636—640 (англ.)

Фотоэлектромагнитный метод применен для исследования изменения скорости поверхностной рекомбинации  $s$  при травлении образца и его нагревании. Использовались пластинки Ge толщиной 0,05 см, вырезанные из слитков с высоким объемом времени жизни ( $\sim 2000$ — $3000 \text{ мсек.}$ ). Сравнение нескольких травителей показало, что наиболее эффективным является электролитич. травление в КОН ( $s \approx 160 \text{ см/сек}$  на материале  $p$ -типа с  $\rho 13 \text{ ом см}$ ). Наблюдено резкое увеличение  $s$  при нагревании Ge до  $65$ — $100^\circ$  на протяжении нескольких минут; при этом  $s$  возвращается к своему первоначальному значению крайне медленно — на протяжении нескольких часов или даже нескольких суток. Аналогичный эффект установлен на диодах и триодах с незащищенной поверхностью, где он выражается в возрастании обратного тока и уменьшении коэфф. усиления по току соответственно. Э. Рамба

7334. Гомогенные полупроводники. Маделунг (Die halbleitende Einzelphase. Madelung O.), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 1, 7—12 (нем.)

Обсуждаются возможности построения теории полупроводников, исходя из зонной и атомной моделей, и делается попытка их синтеза. Отмечается эффективность применения к полупроводникам физ.-хим. методов. Э. Рамба

7335. Чувствительность фотосопротивления PbS в различных газах в зависимости от температуры. Окман, Забловский (PbS fotopretestības jutība dažādās gāzēs atkarībā no temperatūras. Okmanis A., Zablovskis E.), Изв. АН ЛатвССР, 1955, № 11, 131—138 (латыш.; рез. русс.)

Исследовано влияние  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  на чувствительность фотосопротивления PbS в интервале от  $T$ -ры жидкого воздуха до  $+50^\circ$ . Адсорбция  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$  увеличивает, а  $\text{H}_2\text{S}$  уменьшает интегральную фоточувствительность PbS при всех  $T$ -рах и особенно при низких.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$  увеличивают спектральную чувствительность PbS в ИК-области.

А. Преображенский 7336. Время жизни носителей тока и модель ловушек с точки зрения закона действующих масс. Шотки (Lebensdauerfragen und Trap-Modell vom Standpunkt des Massenwirkungsgesetzes. Schottky W.), Halbleiterprobleme, 1954, 2, Braunschweig, 1955, 95—105 (нем.; рез. англ.)

При рассмотрении общей кинетики  $p$ -д-ии свободных носителей тока и дефектов в полупроводниках вводится эффективная скорость изменения кон-ции для каждого сорта частиц, участвующих в  $p$ -д-ии. В результате при условии квазинейтральности всего образца получается

одна единственная постоянная времени, совпадающая с обычным «временем жизни».

**7337.** Влияние окружающей атмосферы на стабильность титаната бария. Андерсон, Брейди, Мера, Ремейка (Effects of ambient atmosphere on the stability of barium titanate. Anderson J. K., Brady G. W., Merz W. J., Remeika J. P.), J. Appl. Phys., 1955, 26, № 11, 1387—1388 (англ.)

Исследовано влияние окружающей атмосферы на форму гистерезисных петель (ГП)  $\text{BaTiO}_3$  при 60 гц. При 15-минутной выдержке кристалла  $\text{BaTiO}_3$  в вакууме ( $10^{-6}$  мм рт. ст.) форма ГП изменяется, кривые становятся более пологими, однако это не сопровождается заметным уменьшением поляризации. После 45-минутной выдержки в  $\text{O}_2$  восстанавливается первоначальная форма ГП. Деформация ГП наблюдается также и после выдержки в  $\text{N}_2$ . При этом поляризация уменьшается на ~10% и появляется преимущественное направление поляризации. Авторы предполагают, что эти эффекты связаны со свойствами поверхности кристаллов.

**7338.** О применении метода Томаса — Ферми — Дирака к изучению остаточного сопротивления бинарных сплавов, содержащих малые концентрации чужеродных атомов. Фудзивара (On the application of the Thomas-Fermi-Dirac method to the study of the residual resistance of binary alloys containing foreign atoms in small concentrations. Fujiwara Hiroshi), J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, № 4, 376—382 (англ.)

Как и в предыдущей работе автора (РЖФиз, 1956, 20212), рассмотрен случай твердого р-ра 2- или 3-валентного металла в 1-валентном, однако в отличие от этой работы принято во внимание обменное взаимодействие электронов. Исходное уравнение Томаса — Ферми — Дирака решено методом численного интегрирования. Учет обменного взаимодействия электронов при вычислении потенциала экранирования вокруг внедренного атома —  $(Ze^2/r)\exp(-gr)$  ( $g$  — постоянная экранирования) приводит к улучшению соответствия между теоретич. и эксперим. значениями для остаточного сопротивления, обусловленного чужеродными атомами.

**7339.** Влияние примеси сурьмы на самодиффузию серебра. Сондер (Effect of antimony impurity on self-diffusion of silver. Sonder E.), Phys. Rev., 1955, 100, № 6, 1662—1666 (англ.)

Монокристаллы сплавов Ag-Sb, содержащих 0—1,5% Sb и примесь  $\text{Ag}^{110}$ , подвергали диффузионному отжигу в интервале 550—900°. Коэфф. самодиффузии  $D_{\text{Ag}}$  определяли методом послыжного сошлифования и измерения активности  $\text{Ag}^{110}$ . Найдено, что каждый 1% Sb снижает энергию активации самодиффузии Ag на 1,5 ккал. Определены  $D_{\text{Sb}}$  в тех же сплавах. Концентрация Sb гораздо меньше влияет на  $D_{\text{Sb}}$ , чем на  $D_{\text{Ag}}$ . Результаты хорошо объясняются теорией Оверхаузера.

**7340.** Электропроводность сплавов германий-кремний в жидком состоянии. Аблова М. С., Елпатьевская О. Д., Регель А. Р., Ж. техн. физики, 1956, 26, № 6, 1366—1368

Исследована электропроводность  $\sigma$  пяти сплавов Ge-Si (100; 92,8; 85,6; 78,4; 51,4 мол. % Ge) методом закручивания образца во вращающемся магнитном поле (Регель А. Р., Ж. техн. физики, 1948, 18, № 12, 1911; РЖХим, 1956, 21940). Определены в зависимости от состава ширина запрещенной зоны  $\Delta E$  для твердых р-ров G-Si, скачок  $\sigma$  при плавлении  $\sigma_{\text{жидк.}}/\sigma_{\text{тв.}}$  и макс.  $\sigma$  расплава  $\sigma_{\text{жидк.}}$ . Зависимость  $\Delta E$  от состава

согласуется с литературными данными. Зависимости  $\sigma_{\text{жидк.}}/\sigma_{\text{тв.}}$  и  $\sigma_{\text{жидк.}}$  от концентрации обнаруживают максимум при ~50% компонент. Авторы связывают это обстоятельство с изменением структуры ближнего порядка при плавлении сплавов Ge-Si и с приближением при этом типа связи к металлическому.

**7341.** Диэлектрические свойства решетчатых частиц. Каприлиан (Dielectric properties of a lattice of anisotropic particles. Capriellian Zohrab A.), J. Appl. Phys., 1956, 27, № 1, 24—32 (англ.)

Вычислены диэлектрич. характеристики однородной пространственной системы, состоящей из сходным образом ориентированных элементов произвольной, но одинаковой формы и произвольного материала. Возмущающее действие каждой частицы в однородном электрич. поле рассматривается в дипольном приближении. Результаты могут быть использованы для микроволновой области, если размеры частиц и расстояния между ними малы сравнительно с длиной волны. Подробно рассмотрены 2 частных случая: куб. решетка, состоящая из сферич. частиц, и тетраэдрч. решетка, состоящая из дисков. В последнем случае результаты хорошо согласуются с имеющимися в литературе эксперим. данными.

**7342.** Магнитная восприимчивость гексафторида плутония. Грун, Мам, Уайнсток (Magnetic susceptibility of plutonium hexafluoride. Gruen D. M., Malm J. G., Weinstock B.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 4, 905—906 (англ.)

Молярная магнитная восприимчивость ( $\chi_M$ ) поликристаллич.  $\text{PuF}_6$  растет во времени в связи с радиационным разложением  $\text{PuF}_6$  до  $\text{PuF}_4$ . Исправленная на содержание  $\text{PuF}_4$  величина  $\chi_M$  при 295 и 81°K равна  $173 \cdot 10^{-6}$  и  $131 \cdot 10^{-6}$ . Малая величина  $\chi_M$  указывает, что основное электронное состояние  $\text{PuF}_6$  не вырождено. Первое возбужденное состояние  $\text{PuF}_6$  должно лежать, по крайней мере, на 1000  $\text{cm}^{-1}$  выше основного. Сильное взаимодействие с куб. кристаллич. полем расщепляет  $f$ -термы на 3 уровня (Bethe H., Ann. Phys., 1929, 3, 133); 2 невысвешивающих электрона  $\text{PuF}_6$  спарены на низшем из этих уровней.

**7343.** Магнетохимия наиболее тяжелых элементов. Часть IX. Система  $\text{UO}_2$ — $\text{ThO}_2$ —O. Досон, Робертс (Magnetochemistry of the heaviest elements. Part IX. The system  $\text{UO}_2$ — $\text{ThO}_2$ —O. Dawson J. K., Roberts L. E. J.), J. Chem. Soc., 1956, Jan., 78—80 (англ.)

Измерялась магнитная восприимчивость  $\chi$  на атом U в частично окисленных образцах твердых р-ров  $\text{UO}_2$ — $\text{ThO}_2$  при конц-ях  $\text{UO}_2$  14,8; 27,9 и 43,1%. Установлено, что во всех случаях  $\chi$  линейно уменьшается с возрастанием средней валентности U от 4 до 5. Уменьшение  $\chi$  значительно быстрее, чем при окислении чистого  $\text{UO}_2$ ; скорость уменьшения такова, что  $\chi$  должна обратиться в нуль до того, как средняя валентность U достигнет 6. Авторы объясняют это, предполагая, что в начальной стадии окисления атомы O располагаются в решетке твердого р-ра таким образом, что U(4+) превращается в U(5+). Путем теоретич. рассуждений они показывают, что в этом случае  $\chi$  может действительно падать значительно быстрее, чем тогда, когда при окислении U(4+) сразу замещается на U(6+). Часть VIII см. РЖХим, 1956, 15456. А. Нахмов

**7344.** Соединения, обладающие ферромагнитными свойствами при низких температурах. Холден, Маттайас, Андерсон, Льюис (New low-temperature ferromagnets. Holden A. N., Matt-

hias B. T., Anderson P. W., Lewis H. W.), Phys. Rev., 1956, 102, № 6, 1463 (англ.)

Установлено, что ряд комплексных цианидов Fe (3+), Fe (2+), Co (3+), Mn (3+) и Cr (3+) приобретает ферромагнитные свойства в области гелиевых т-р (до  $\sim 1^\circ$  K). Приведена таблица абс. т-р, соответствующих максимумам восприимчивости.

А. Паховов

**7345. Ферримагнетизм  $Mn_4N$ . Юца, Пуфф** (Ferrimagnetismus des  $Mn_4N$ . Juza Robert, Puff Heinrich), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 10, 225 (нем.)

Исследованы магнитные свойства  $\epsilon$ -фазы  $Mn_4N$  (куб. градецентрированная решетка из атомов Mn с атомами N в положениях  $1/2, 1/2, 1/2$ ) при следующих изменениях ее состава: 1) удаления некоторой части атомов N и получения  $Mn_4N_{1-x}$ , где  $\square$  — вакансии в подрешетке азота; 2) замены некоторого кол-ва атомов N атомами C с образованием  $Mn_4N_{1-x}C_x$ ; 3) замены некоторой части атомов Mn атомами Cu с одновременным возникновением вакансий в подрешетке азота с образованием  $Mn_{4-n}Cu_nN_{1-n/4}\square_{n/4}$ . Показано, что при таких изменениях состава  $\epsilon$ -фазы ее магнитные свойства также изменяются. Приведены графики зависимости магнитных моментов насыщения при  $0^\circ$  K от величины  $x$  и  $n$  и показано, что вид кривой  $I/I_0 = f(T/\theta)$  и ход восприимчивости выше т-ры Кюри (гиперболич. подъем, не соответствующий закону Кюри — Вейсса) указывают на ферримагнетизм  $Mn_4N$ . На основе квазиклассич. теории ферримагнетизма Нееля, путем разницы кристаллич. решеток  $Mn_4N$ ,  $Mn_4N_{1-x}\square_x$ ,  $Mn_4N_{1-x}C_x$ ,  $Mn_{4-n}Cu_nN_{1-n/4}\square_{n/4}$  на соответствующие подрешетки, вычислены значения атомных магнитных моментов насыщения этих в-в, которые хорошо согласуются с эксперим. значениями.

А. Паховов

**7346. К кинетике парамагнитных явлений. Силин В. П.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, 30, № 2, 421—422

Автор отмечает, что в кинетич. теории электронов металла для расчета процессов, связанных с изменением спиновых состояний электронов, уже недостаточно знания обычной функции распределения  $f(p, r)$ , где  $r$  и  $p$  — координата и импульс электрона, и необходимо ввести векторную плотность намагниченности в фазовом пространстве  $s(p, r)$ , являющуюся обобщением матрицы плотности в смешанном представлении на случай частиц со спином  $1/2$ .

А. Паховов

**7347. Температурная зависимость констант магнитной анизотропии Ni и сплавов Ni-Cu. Сато, Тино** (Variation de l'énergie d'anisotropie magnétique du Ni et des alliages Ni-Cu, en fonction de la température. Sato Mizuho, Tino Yosaki), J. phys. et radium, 1956, 17, № 1, 5—8 (франц.)

Температурная зависимость первой константы магнитной анизотропии  $K_1$  получается для модели, в которой учитывается магнитное взаимодействие только ближайших соседей, образующих группу из  $N$  атомов, характеризующуюся в магнитном отношении результирующим спином, имеющим определенное направление. Такая группа атомов именуется авторами «квазимолекулой». Предполагается, что решетка кристалла Ni или сплава Ni—Cu построена из таких «квазимолекул», образованных из атомов  $d^9$  и  $d^{10}$ , находящихся в отношении, определяемом конц-ей Cu. Термодинамич. расчет, выполненный для такой системы, приводит к ф-ле температурной зависимости  $K_1$ :  $\lg K_1 = -aT^2 + \lg K_{10}$  ( $K_{10}$  — константа анизотропии чистого Ni,  $a = 3NZ/4\theta^2$ , где  $N$  — число атомов в «квазимолекуле»,  $Z$  — число электронов, ответственных за ферромагнетизм, соответствующее числу магнетонов Бора на атом и  $\theta$  — т-ра Кюри). Эта ф-ла точно совпадает с предположением ранее

эмпирич. ф-лой (Брюхатов, Киренский, Ж. эксперим. и теор. физики, 1938, 8, 198).

Л. Соболев

**7348. Ядерная релаксация в антиферромагнитных кристаллах. Ван-Кранендонк, Блом** (Nuclear relaxation in antiferromagnetic crystals. Van Kranendonk J., Bloom M.), Physica, 1956, 22, № 6, 545—560 (англ.)

Теоретически рассмотрены процессы спин-решеточной релаксации ядерных спинов немагнитных атомов в антиферромагнитных кристаллах, возникающей благодаря магнитному дипольному взаимодействию указанных спинов со спинами электронов, ответственных за антиферромагнетизм. В антиферромагнетиках существуют 2 механизма ядерной релаксации. При  $T \leq T_N \ll T_D$  ( $T_N$  — т-ра Нееля,  $T_D$  — дебаевская т-ра); процессы релаксации сводятся к возникновению и уничтожению спиновых волн в системе антиферромагнитных электронов за счет сильного взаимодействия спинов этих электронов друг с другом и со спинами ядер немагнитных атомов. При  $T \leq T_D \ll T_N$  процессы релаксации состоят в возникновении и уничтожении фононов в решетке магнитных атомов благодаря сильному взаимодействию спинов ядер немагнитных атомов с атомами этой решетки. При  $T_N \approx T_D$  следует ожидать возникновения релаксационных процессов смешанного типа, при которых возникают как спиновые волны, так и фононы. Развита общая квантово-механич. теория релаксации для случая  $T_N \ll T_D$  и на основе метода спиновых волн вычисляется время релаксации  $\tau$ . Выводы теории сравнены с эксперим. данными по релаксации протонов в  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (РЖХим, 1956, 60946); величина времени релаксации при очень низкой т-ре ( $1,2^\circ$  K) совпадает с теоретич. значением, однако наблюдаемая на опыте температурная зависимость  $\tau$  значительно сильнее, чем предсказываемая теорией. Авторы объясняют этот факт тем, что в теории не учитывается взаимодействие спиновых волн друг с другом. Рассмотрен вопрос о резонансе ядер фтора в  $MnF_2$ . На основе разработанной теории вычислено  $\tau$  для  $MnF_2$  при 70, 20 и  $4^\circ$  K; получены значения 0,03, 2 и 2000 сек. Этим объясняется установленная ранее (Bloembergen N., Poulis N. J., Physica, 1950, 16, 915) невозможность наблюдения ядерного резонанса в  $MnF_2$  при  $\sim 4^\circ$  K.

А. Паховов

**7349. Циклотронный резонанс в металлах. Висмут. Голт, Йегер, Мерритт, Цетлин, Дейл** (Cyclotron resonance in metals: bismuth. Galt J. K., Jager W. A., Merritt F. R., Cetlin B. B., Dail H. W., Jr), Phys. Rev., 1955, 100, № 2, 748—749 (англ.)

Циклотронный резонанс на частоте 24 000 Мгц при  $4,2^\circ$  K наблюдался на монокристалле Bi при постоянном магнитном поле, направленном вдоль тригональной оси, нормальном к поверхности (001), которая служила одной из стенок резонансной полости. Обнаружено поглощение двух типов с различными механизмами. Поглощение первого типа проявляется на опыте в значительном росте коэфф. поглощения по мере роста положительной напряженности поля. Это поглощение обязано своим происхождением взаимодействию «большинства» носителей тока с микроволновым полем. Поглощение второго типа наблюдается в слабых полях как резонансное поглощение обычного типа. Однако линия поглощения несимметрична относительно оси, соответствующей нулевой напряженности поля, и является, по-видимому, неразрешенным дублетом. Это поглощение определяется взаимодействием «меньшинства» носителей тока с микроволновым полем, причем эта связь ослаблена за счет экранирующего действия большинства. Сравнение опытных данных



авторов с результатами Андерсона (РЖХим, 1957, 3613) приводит авторов к выводу, что «большинством» носителей являются дырки с массой приблизительно  $0,3 m_0$ , а «меньшинством» — дырки с массой порядка  $0,0015 m_0$ , где  $m_0$  — масса свободного электрона.

Л. Соболев

**7350.** Влияние среды при росте кристаллов на соотношение между морфологией и кристаллической структурой. II. Взаимодействие кристалла и растворителя; экспериментальные результаты. Керн (Influence du milieu de croissance sur la correspondance entre morphologie et structure cristalline. Interaction du cristal et du solvant, résultats expérimentaux (II). Kern Raymond), Bull. Soc. franç. minéral et cristallogr., 1955, 78, № 10—12, 497—520 (франц.)

Изучено изменение габитуса кристаллов типа  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{CaCO}_3$ , перовскита,  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$ ,  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , квасцов,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{BiF}_3$  и  $\text{CdJ}_2$  в зависимости от изменения степени пересыщения р-ров. Наблюдаемые изменения габитуса объясняются как результат взаимодействия р-рителя с поверхностными ионами кристалла. На основе структурных данных выявлены направления цепей сильных связей в кристаллах и определена степень сродства каждой грани по отношению к частицам, находящимся в неупорядоченной фазе. При малых пересыщениях образуются формы  $F$  (РЖХим, 1956, 18544, 42371), при более высоких — формы  $K$ . Отмечается, что дальнейшие опыты по выращиванию кристаллов при фиксированных условиях (а не изучение форм природных кристаллов) должны способствовать развитию теории морфологии кристаллов. Часть I см. РЖХим, 1956, 74269.

Н. Глики

**7351.** Получение монокристаллов германия. I, II. Кикути (ゲルマニウム単結晶を作る試み. I, II. 菊池誠), 電気試験所彙報, Дэнки сикэсэ ихо, Bull. Electro-techn. Lab., 1955, 19, № 8, 621—630; № 9, 695—699 (япон.; рез. англ.)

I. Описан способ получения монокристаллов Ge вытягиванием из расплава в атмосфере Ar.

Резюме автора

II. Приведены детали экспериментов по получению монокристаллов Ge методом вытягивания из расплава с применением графитового тигля.

А. Хейнман

**7352.** Современные методы выращивания монокристаллов и полученные результаты. Часть II. Специальные методы выращивания. Нейхаус (Methoden und Ergebnisse der modernen Einkristallzüchtung. Teil II. Spezielle Züchtungsverfahren. Neuhäus A.), Chem. Ingr.-Techn., 1956, 28, № 5, 350—365 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор. Библ. 153 назв. Часть I см. РЖХим, 1956, 74264.

А. Хейнман

**7353.** О различных морфологических типах пирита. Казницы Ю. В. В сб.: Кристаллография. Вып. 5. М., Metallurgizdat, 1956, 159—166

В результате морфологич. изучения кристаллов пирита (из района развития древних метаморфич. пород) кубич., пентагон-додекаэдрич. и октаэдрич. габитуса указывается, что одним из основных факторов, влияющих на морфологию кристаллов пирита, является окислительная или восстановительная среда роста. В случае присутствия примесей Co, а иногда As, среди простых форм кристаллов чаще других наблюдается октаэдр. Вычислено отношение величин уд. поверхностной энергии для различных морфологич. типов пирита.

В. Глазков

**7354.** Искусственное двойникование кварца при наличии в нем бразильских двойников. Цинзерлинг Е. В., Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 1956, вып. 12, 144—147

**7355.** О двойниковании методом  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения кварца с зонарным и секториальным строением. Цинзерлинг Е. В., Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 1956, вып. 12, 141—143

**7356.** Гомометрическое и структурное исследование плоскостей раскола на булах искусственного рубина. Мокиевский В. А., Шафрановский И. И., Гавришук С. И., Гумилевский А. А. В сб.: Кристаллография. Вып. 5. М., Metallurgizdat, 1956, 195—202

**7357.** Скульптура поверхности кристаллов берилла. Вазбуцкий Г. Л. В сб.: Кристаллография. Вып. 5. М., Metallurgizdat, 1956, 69—151

**7358.** Использование механических двойников при изучении генезиса кальцита. Мокиевский В. А., Скропышев А. В. В сб.: Кристаллография. Вып. 5. М., Metallurgizdat, 1956, 153—158

**7359.** Форма плоскостей скольжения в изогнутых кристаллах цинка. Билби, Смит (The shapes of glide planes in bent zinc crystals. Bilby B. A., Smith E.), Acta Metallurgica, 1956, 4, № 4, 379—381 (англ.; рез. франц., нем.)

См. также: Рентгеногр. исслед. 7464, 7474, 7478, 7479, 7482, 7483, 7558—7560, 7763, 7765, 7767, 7775, 7796, 7797, 7805, 7831, 7833, 8227, 8258—8260. Термодинамика кристаллов 7429—7431, 7436, 7437. Магнитные св-ва кристаллов 7391. Спектры и др. оптич. св-ва кристаллов 7179—7181, 7192, 7204, 7207, 7212, 7214, 7220, 7222, 7234. Рост кристаллов 7466, 7742, 8803, 8949. Природа хим. связей в кристаллах 7164. Приборы и оборудование 8665—8668, 8671—8674, 8677. Расчет диффузии 7121. Геохимич. процессы по энергии решетки 7817

## ЖИДКОСТИ И АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

Редактор А. Б. Аламазов

**7360.** Решеточная теория жидкого состояния. Симозэ (Lattice theory of liquid state. Shimose Ikuro), J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, № 6, 615—619 (англ.)

Рассматривается решеточная ячейчатая модель жидкости с промежуточными подрешетками. Энергия взаимодействия учитывается в форме Леннард-Джонса для молекул, находящихся в близлежащих ячейках, и полагается равной нулю для отдаленных ячеек. Показано существование трех фаз для рассматриваемой модели; при надлежащем подборе параметров давления второй вириальный коэфф. и величины в критич. точках удовлетворительно согласуются с наблюдениями и с расчетами для ячейчатой решеточной модели без подрешеток. См. также РЖХим, 1956, 64440.

В. Цукерман

**7361.** Об упругих тепловых волнах в жидкостях. Каррелли, Гроссетти (On thermoelastic waves in liquids. Carrelli A., Grossetti E.), Nuovo cimento, 1956, 3, № 6, 1254—1261 (англ.; рез. итал.)

Исследовалось механич. действие тепловых волн в жидкостях, на существование которого указывалось ранее (Lucas R., J. de Phys., sér VII, 1937, № 10, 441). Измерения проводились на воде, глицерине, насыщен. р-рах  $\text{NaCl}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  двумя методами: наблюдением колебаний чувствительных весов, одна чашка которых погружена в исследуемую жидкость, и оптич. методом, при котором механич. действие тепловых волн фиксировалось пучком света. Результаты согласуются с результатами предыдущей работы (см. ссылку выше).

Е. Бабенков

7362. О скорости перемещения вещества в жидкой фазе (при отсутствии химической реакции). Ха-кава (液相内の物質移動速度について. (化学反応を伴わぬ場合). 早川豊彦) 化学工学, Karaku kotaku, Chem. Engng (Tokyo), 1954, 18, № 10, 513—517 (япон.)

Систематизированы теории перемещения в-ва (под этим термином понимается диффузия и течение) в жидком состоянии, появившиеся после известной теории (Lewis Whitman, Industr. and Engng Chem., 1916, 16, 1215). Выяснена связь между различными теориями.

Л. Левин

7363. Рассеяние медленных нейтронов в жидких металлах и энтропия беспорядка. Котхари, Сингви, Висванатхан (Scattering of cold neutrons in liquid metals and the entropy of disorder. Kothari L. S., Singwi K. S., Visvanathan S.), Philos. Mag., 1956, 1, № 6, 560—567 (англ.)

Используя идею степени беспорядка квазикристаллической модели жидкости (Mott N. F. Proc. Roy. Soc., 1934, A146, 465), авторы вычислили изменение сечения рассеяния медленных нейтронов при плавлении. Расчеты Мотта для изменения электропроводности при плавлении повторены на основе модифицированной модели с использованием современных данных о теплоте плавления. Показано, что изменение поперечного сечения рассеяния нейтронов в свинце и теплопроводности в натрии и калии при плавлении может быть объяснено, если принять, что энтропия беспорядка при плавлении  $\sim 0,5 R$ , где  $R$  — газовая постоянная; эта величина согласуется также с данными по самодиффузии.

В. Цукерман

7364. Деполаризация и интенсивность диффузного рассеяния для жидкости с анизотропными молекулами. Принс, Принс (Dépolarisation et intensité de la lumière diffusée par les liquides a molécules anisotropes. Prins J. A., Prins W.), Physica, 1956, 22, № 7, 576—578 (франц.)

Показано, что введенный ранее поправочный фактор для ф-лы Рэлея (Cabannes J. La diffusion moléculaire de la lumière, 1929, Paris, p. 44) пригоден также и при наличии ориентационной корреляции между соседними молекулами жидкости.

В. Цукерман

7365. Зависимость вязкости жидкости от температуры. Хеллунд (Temperature dependence of the viscosity of liquids. Hellund E. J.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 6, 1173—1174 (англ.)

Предполагается, что при ламинарном течении тангенциальные силы, действующие между двумя соседними слоями молекул жидкости, пропорциональны их относительной скорости и что плоскость (вообще, поверхность), вдоль которой происходит сдвиг, представляет собой плоскость дефектов решетки. Тогда для свободной энергии  $F(n)$  справедливо соотношение  $F(n) - F(0) = nW - kT \ln [N! / (N - n)! n!]$ , где  $n$  — число дефектов на единицу длины,  $N$  — число плоскостей, в которых могут быть эти дефекты,  $W$  — (положительная) энергия, приходящаяся на дефект. Требуя стационарности  $F$  по отношению к изменениям  $n$  приводит при  $N \gg n$  к соотношению  $N/n \sim \exp(W/kT)$  (1). Пропорциональность сил  $X$  относительным скоростям  $\Delta V$  выражается соотношением  $X = \xi \Delta V$ , где параметр пропорциональности  $\xi$  зависит от характера сил взаимодействия между молекулами на близком расстоянии. Если  $\eta$  — макроскопич. коэфф. вязкости, то  $X = \eta V$ , где  $V$  — относительная скорость слоев, находящихся на расстоянии, равном единице. Из  $\eta = \xi (\Delta V / V)$  при предположении  $n \Delta V = V$  получается из (1):  $\eta \approx (\xi / N) \times \exp(W/kT)$ . В обзорном введении обсуждаются различные точки зрения на структуру и механизм течения жидкости.

В. Цукерман

7366. Элементарная теория возбуждений в жидком гелии. Новая модель ротон. Райс (Elementary theory of the excitations in liquid helium: new model for rotons. Rice O. K.), Phys. Rev., 1956, 102, № 5, 1416 (англ.)

Представления «парной» модели жидкого He (РЖХим, 1956, 15483, 18670) развиваются применительно к жидкому He<sup>4</sup>. Обсуждается влияние различия в нулевой энергии He<sup>3</sup> и He<sup>4</sup> на величину потенциального барьера, ограничивающего вращение, а также вопрос о мультиплетности 1-го возбужденного уровня в He<sup>4</sup>. Предлагается конкретная модель ротона, представляемого автором как 2 пары атомов He<sup>4</sup>, вращающихся одна около другой, подобно сцепленным шестерням. Производится сопоставление теории автора с теорией Фейнмана.

Р. Ченцов

7367. Второй виртуальный коэффициент гелия для потенциала в виде прямоугольного ящика. Канэко, Кихара (Second virial coefficient of helium from the square-well potential. Kaneko Shobu, Kihara Taro), J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, № 5, 471—473 (англ.)

Рассчитан второй виртуальный коэфф. He при низких  $T$ -рах для потенциала взаимодействия вида  $u(r) = \infty$  при  $r < \sigma$ ,  $u(r) = -\epsilon$  при  $\sigma < r < g\sigma$  и  $u(r) = 0$  при  $g\sigma < r$ , где  $\epsilon > 0$ ,  $\sigma > 0$  и  $g > 1$ . Параметр глубины  $\epsilon$  определяется соотношением  $\epsilon = [2(g-1)\sigma/\pi\hbar]^2 m g$ , где  $m$  — масса атома гелия. Результаты для различных значений параметров представлены графиками и таблицами для  $g = 2, 3/2, 4/3$  при  $s = 1,00$ ,  $g = 3/2$  при  $s = 1,05$  и  $g = 3/2$  при  $s = 1,10$ . В области  $0 < T/T_0 < 2$ , где  $T_0 = 26^\circ$  —  $T$ -ра Вояля, результаты для  $g = 3/2$  и  $1,00 < s < 1,05$  утвердительно согласуются с наблюдениями, а также с расчетами на основе потенциала Леннарда-Джонса.

Е. Бабеков

7368. Оценка интегралов столкновений при расчете коэффициента диффузии в более высоких приближениях. Саксена (Evaluation of collision integrals occurring in higher approximations to diffusion coefficients. Saxena S. C.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 6, 1209—1210 (англ.)

Используя ф-лу для интеграла столкновений  $W^l(n, x) = (1/2) [2 - \{(1 + (-1)^l / (l+1))\} x^{n+2} \sum_{i=0}^l \Gamma[n + n_i^l + 2] / [x + a_i^l]^{(n+n_i^l+2)}$ , где  $x = \epsilon/kT$ , и потенциал Леннарда-Джонса, автор вычислил  $W^1(4, x)$ ,  $W^1(5, x)$ ,  $W^4(3, x)$ . Величины  $\Omega^{(l, n)*} = 8W_n^l / [2 - \{(1/(l+1))\} \{1 + (-1)^l\} (n+1)!]$  табулированы для  $T^*$  от 0,1 до 400. Результаты использованы для расчета второго приближения термодиффузионного отношения для смеси аргон-гелий на основе параметров потенциала, полученных из данных по вязкости; для различных молекул параметр оценивается по правилу среднего геометрического. Второе приближение термодиффузионного отношения приблизительно на 3% превышает вычисленное по схеме Чапмена — Коуллинга.

В. Цукерман

7369. Радиальная функция распределения в уравнении состояния газа из твердых шаров. Кельбг, Мёллер (Radiale Verteilungsfunktion und Zustandsgleichung eines Gases starrer Kugeln. Kelbg G., Möller U.), Z. phys. Chem. (DDR), 1956, 205, № 6, 317—325 (нем.)

В качестве обобщения интегрального ур-ния Кирквуда:  $\ln g(r, \xi) = -\beta \xi \varphi(r) - (2\pi n \beta / r) \int_0^\xi \int_0^\infty \int_{-\infty}^{+\infty} \{g(|t+r|, 1) - 1\} g(s, \xi) \varphi(s) s(t+r) dt ds d\xi$  (Kirkwood J. G., J. Chem. Phys., 1935, 3, 300; Kirkwood J. G. и др., J. Chem. Phys., 1942, 10, 397; 1950, 18, 1040) предложено ур-ние:  $\ln g(r, \xi) = -\beta \Psi(r, \xi) - (2\pi n \beta / r) \int_0^\xi \int_0^\infty \int_{-\infty}^{+\infty} \{g(|t+r|$

$+r|, 1) - 1\} g(s, \xi) [\partial \Psi(s, \xi) / \partial \xi] s(t+r) dt ds d\xi$ , где функция  $\Psi(r, \xi)$  удовлетворяет граничным условиям  $\Psi(r, 0) = 0$  и  $\Psi(r, 1) = \varphi(r)$ . Обобщенное ур-ние для газа, взаимодействие между молекулами которого описывается потенциалом  $\varphi(r) = \infty$  при  $0 \leq r < a$  и  $\varphi(r) = 0$  при  $r \geq a$ , сводится к ур-нию  $f(r, \xi) = - (2\pi n/r) \int_0^{\xi} \int_{s=0}^a \int_{t=-s}^s \{ \exp \times [-\beta \varphi(|t+r|) + f(|t+r|, 1) - 1] \} \exp f(s, \xi) \times s(t+r) dt ds d\xi$  (1). Решение его найдено для первых двух приближений разложения:  $f(r, \xi) = \lambda f_1(x_1 \xi) + \lambda^2 f_2(x, \xi)$ , где  $\lambda = n\pi a^3$ . Результаты сопоставлены с расчетами других авторов (Nijboer B. R. A., van Hove L., Phys. Rev., 1952, 85, 777; см. также ссылки ниже); показано, что в области  $x = r/a > 2$  функция  $f_2(x)$  совпадает с полученной другими методами, и что  $f_2(x)$ , полученная на основе ур-ния Кирквуда (McLellan A. G., Proc. Roy. Soc., 1952, A210, 509; РЖХим, 1955, 48423; 1956, 301), более удовлетворительна, чем полученная из ур-ния (1). Функции  $f_1(x)$  для всех перечисленных методов совпадают. Рассчитано ур-ние состояния  $pV/NkT = 1 + (2/3) \lambda \exp f(a)$  на основе ур-ния (1); для  $f(a)$  получено  $f(a) = 0,4167\lambda - 0,0246\lambda^2 + +0,0176\lambda^3$ . Значения второго  $B$ , третьего  $C$ , четвертого  $D$  и пятого  $E$  вириальных коэфф. равны:  $B = C = 5b^2/8$ ,  $D = 0,1400b^3$ ,  $E = 0,0656b^4$ , где  $b = 2\pi a^3/3$ .

В. Цукерман

**7370. О вариационном принципе в кинетической теории газов.** О н о (A note on the variation principle in the kinetic theory of gases. О н о S y u), Scient. Papers Coll. Gen. Educ., Univ. Tokyo, 1955, 5, № 2, 87—96 (англ.)

Вводя статистико-механическое выражение для скорости прироста энтропии (Prigogine I., Physica, 1949, 15, 272), автор формулирует вариационные принципы кинетики теории газов. Показано, что прирост энтропии, получающийся при расчете первого приближения метода Чапмена и Энскога, согласуется с приростом энтропии, получающимся из ф-лы Гиббса. Е. Бабенков

**7371. Ударные волны при наличии ионизации в одноатомном газе.** Г у м а н (Shock waves in the presence of ionization in monatomic gases. G u m a n William J.), J. Appl. Phys., 1956, 27, № 6, 663 (англ.)

На основе законов сохранения, ур-ния Саха и ур-ния состояния составлена и решена (графич. методом) система ур-ний, определяющих поведение стационарной косой волны в ионизированном газе. Получены следующие результаты:  $u_2/u_1 = (1 + \gamma M_1^2 \sin^2 \theta) / M_2^2 \sin^2 \theta - \delta) / M_1^2 \sin^2 \theta [1 + \gamma M_2^2 \sin^2 \theta - \delta]$ ,  $P_2/P_1 = (1 + \gamma M_1^2 \sin^2 \theta) / [1 + \gamma M_2^2 \sin^2 \theta - \delta]$ ,  $\rho_2/\rho_1 = M_1^2 \sin^2 \theta [1 + \gamma M_2^2 \sin^2 \theta - \delta] / M_2^2 \sin^2 \theta (1 + \gamma M_1^2 \sin^2 \theta)$ ,  $\alpha = [M_2^2 \sin^2 \theta - \delta) T / M_1^2 \sin^2 \theta \cdot T_2] [1 + \gamma M_1^2 \sin^2 \theta] / [1 + \gamma M_2^2 \sin^2 \theta - \delta)]^2 - 1$ ,  $\delta = \theta - \arccos(u_1 \cos \theta / u_2)$ . Здесь индексы 1 и 2 характеризуют величины до и после прохождения волны,  $M$  — число Маха,  $\theta$  — угол удара,  $T$  — т-ра,  $P$  — давление,  $u$  — скорость,  $\rho$  — плотность,  $\delta$  — угол отклонения потока,  $\alpha$  — относительная ионизация,  $\gamma$  — отношение теплоемкостей (5:3 для одноатомных газов).

В. Цукерман

**7372. Изучение уравнения состояния этилендинитрамина.** К у к, К и з, Х о р е л и, Ф и л л е р (A study of the equation of state for EDNA. Cook Melvin A., Keyes Robert T., Horsley G. S. moor, Filler Aaron S.), J. Phys. Chem., 1954, 58, № 12, 1114—1124 (англ.)

На основе «инверсионного» метода (измерение скорости взрыва — включение ур-ния для плотности в решение) рассчитаны термодинамич. функции  $O_2NHNHCH_2CH_2CH_2NHNH_2$ . Использованы три различных ур-ния состоя-

ния, охватывающие широкий диапазон внутренних давлений. Выполнены два ряда измерений для каждого ур-ния состояния. Все вычисленные термодинамич. величины, за исключением т-ры, менее чувствительны к форме ур-ния состояния, чем к ошибкам в определении скорости взрыва. Следовательно, т-ра является удобным критерием для проверки правильности ур-ний состояния при приближенном их выводе на основе теории взрыва, хотя применимость этого критерия сомнительна из-за трудностей, связанных с практич. получением надежных данных о т-ре. Обсуждается методика получения правильных ур-ний состояния взрыва с использованием эксперим. данных.

В. Цукерман

**7373. Об учете запаздывания во взаимодействии нейтральных атомов.** Д з я л о ш и н с к и й П. Е., Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, 30, № 6, 1152—1154

Проведенный ранее (Casimir H., Polder D., Phys. Rev., 1948, 73, 360) расчет запаздывания во взаимодействии двух нейтральных атомов дал зависимости  $R^{-7}$  энергии от расстояния  $R$ . Получившиеся расхождения исключались не вполне корректно. Пользуясь инвариантной техникой Фейнмана, автор учитывает запаздывание во взаимодействии двух атомов водорода в основном состоянии и строго получает зависимость, совпадающую с полученной Казимиром и Польдером.

В. Цукерман

**7374. Акустическая релаксация путем излучения.** Л у к а с и к (Acoustic relaxation by radiation. Lukasik S. J.), J. Acoust. Soc. America, 1956, 28, № 3, 455—458 (англ.)

Теоретически исследуется влияние переходов с испусканием фотона на время колебательной и вращательной релаксации в газах, молекулы которых обладают перманентным дипольным моментом:  $N_2O$ ,  $OCS$ ,  $SO_2$  и  $HCl$ . Энергия потерь на излучение не зависит от давления. Пользуясь ф-лой  $1/\tau \approx \alpha |\psi_j| |X| |\psi_i|^2 c/\lambda^3$  (Heitler W., Quantum theory of radiation, 2d ed. Oxford Univ. Press, Cambridge, England, 1944, p. 107), где  $\alpha$  — постоянная тонкой структуры,  $|\psi_j| |X| |\psi_i|$  — матричный элемент перехода,  $c$  — скорость света,  $\lambda$  — длина волны испущенного кванта, автор оценивает время жизни возбужденного состояния  $\tau$  перечисленных молекул для некоторых  $\lambda$ . Оценка влияния столкновений на деактивацию колебательных уровней  $HCl$  показывает, что деактивация излучением при давлениях  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  атм столь же существенна, как и деактивация путем столкновений. Переходы с излучением важны также при низких т-рах, когда время между столкновениями велико.

В. Цукерман

**7375. Разделение изомеров углеводородов термодиффузионным методом.** Д а н б и, Л а м б е р т, М и т ч е л л (Separation of hydrocarbon isomers by thermal diffusion. Danby C. J., Lambert J. D., Mitchell C. M.), Nature, 1956, 177, № 4522, 1225—1226 (англ.)

Газ длинноцепочечных молекул имеет теплоемкость, отличающуюся от теплоемкости газа из молекул с разветвленными цепями (РЖХим, 1956, 42542); предложено использовать это явление для термодиффузионного разделения смесей углеводородов. Авторами сконструирован простой прибор, давший для смесей  $n$ -пентана и  $neo$ -пентана коэфф. разделения 2—2,5 (при давлениях 225—175 мм рт. ст.).

В. Цукерман

**7376. Изучение структуры жидкости методом рассеяния рентгеновских лучей.** И в е р н о (Application of the diffusion des rayons X à l'étude de la structure des liquides. Yvernauld Théophile), Rev. scient., 1954, 92, № 1, 15—22 (франц.)

Обзор. Библ. 23 назв.

А. Алмазов



7377. Рентгенографическое исследование метилового спирта. Голик, Скрышевский, Равинович (Рентгенографические исследования метилового спирта. Голик О. З., Скрышевский А. Ф., Равинович С. Д.), Доводит АН УРСР, 1954, № 6, 457—459 (укр.; рез. русс.)

Получены кривая интенсивности рассеяния рентгеновских лучей и функция радиального распределения жидкого метилового спирта. Функция радиального распределения имеет два максимума. Первый из них соответствует внутримолекулярному расстоянию, второй обусловлен набором межмолекулярных расстояний между ОН-группами соседних молекул. Первый максимум на кривой радиального распределения изолирован со стороны больших расстояний, что не согласуется с вычисленной ранее функцией радиального распределения (Harvey G. G., J. Chem. Phys., 1938, 6, 3, 111).

В. Цукерман

7378. Плотность и оптические свойства органических соединений в жидком состоянии. VI. Показатели преломления углеводородов парафинового ряда и их производных. Хаггинс (Densities and optical properties of organic compounds in the liquid state. VI. The refractive indices of paraffin hydrocarbons and some of their derivatives. Huggins Maurice L., Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 3, 336—339 (англ.))

Проведен анализ значений молярной рефракции  $R = M(n_D^2 - 1)/d$  ряда насыщ. предельных углеводородов ( $M$  — мол. вес,  $d$  — плотность). Для  $n$ -парафинов  $C_nH_{2n+2}$   $R_n = 7,821n + 2,064$  или  $R_n = 7,821n_{CH_3} + 8,853n_{CH_2}$ . В общем случае  $R = R_n + k$  или  $R = \sum_i N_i \alpha_i + \sum_{ij} N_{ij} \alpha_{ij}$ , где  $k$  зависит от строения цепи;  $\alpha_i$  — вклад  $i$ -й группы, связанной с  $CH_3$ ;  $\alpha_{ij}$  учитывает изменение вклада группы при изменении связи. Найденные значения  $\alpha_i$ :  $CH_3$  8,853,  $CH_2$  7,821,  $CH$  6,500,  $C$  4,912;  $\alpha_{ij}$ :  $CH-CH_3$  0,151,  $C-CH_3$  0,283,  $CH-CH$  —0,132,  $CH-C$  —0,088,  $C-C$  —0,456. Обнаружено выполнение правила аддитивности для  $R$  в случае замещенных предельных углеводородов, в которых заместитель связан с одной или двумя группами  $CH_3$ . Отклонение от аддитивности наблюдается лишь в случае соединений низших молекулярных весов. Определены вклады заместителей:  $F$  0,8,  $Cl$  9,6,  $Br$  15,0,  $I$  24,6,  $OH$  4,1,  $SH$  15,1,  $CN$  8,88,  $NH_2$  7,2,  $CHO$  9,7,  $CO_2$  12,1,  $NO_2$  11,2,  $ONO$  11,7,  $O$  —3,0;  $-NH$  —6,3;  $-S$  —14,9;  $-CO$  —8,22;  $-CO-O$  —10,6;  $-CO-O-CO$  —19,8;  $-CO-NH$  —14,4;  $-CH(CH_3)$  —15,50;  $-C(CH_3)_2$  —23,18. Часть V см. РЖХим, 1955, 7124.

Т. Бирштейн

7379. О возможности использования метода подбора для определения параметров жидкого металла. Кирко И. М., Лислауенс О. А., Физ. металлов и металловедение, 1956, 2, № 3, 563—564

В закрытом цилиндрич. сосуде, целиком наполненном ртутью, измерялись полное давление и угловая скорость  $\omega$  вращения крылатки в центре сосуда во вращающемся магнитном поле при частотах 50, 100 и 200 гц. При всех экспериментах соблюдалась геометрия, подобие формы жидкости, так как ртуть не имела свободной вогнутой поверхности. После выключения поля вращение жидкости прекращалось через время  $t_1$ . Установлены некоторые однозначные зависимости между критериями подобия. На основе этих зависимостей получены соотношения  $\sigma = c^2 p / k_1 B^2 \tau^2$ ;  $\sigma / \rho = c^2 \omega^2 / 2 \times \omega_0 B^2 k_2^2$  и  $\eta / \rho = a \tau^2 / t_1$ . Здесь  $\tau$  — расстояние между ближайшими мгновенными магнитными полюсами по границе между металлом и тиглем,  $B$  — индукция,  $k_1$ ,  $k_2$  и  $a$  — постоянные, характерные для установки,  $\omega_0$  — угловая скорость вращения полюсов, а остальные обоз-

начения имеют обычный смысл. Эти соотношения, по-видимому, позволяют оценивать  $\sigma$ ,  $\rho$  и  $\eta$  жидкого металла методом подбора.

А. Алмазов

7380. Экспериментальное определение теплопроводности жидкого кислорода. Цедерберг Н. В., Тимрот Д. Л., Ж. техн. физики, 1956, 26, № 8, 1849—1856

Теплопроводность кислорода измерялась методом нагретой проволоки по изобарам 100 и 60 атм в интервале  $t$ -р от  $-190$  до  $+25^\circ$ . Для уменьшения влияния естественной конвекции на теплопроводность в крит. области использован капилляр с очень малыми диаметрами (внешний 0,98 мм, внутренний 0,52 мм). Параллельно с вычислением уд. веса жидкого кислорода в широком интервале давлений и  $t$ -р из закона соответственных состояний (точность  $\sim 5\%$ ) проводились измерения его сжимаемости вдоль изотермы  $-195,9^\circ$  в интервале 10—140 атм (точность  $\sim 3,6\%$ ).  $T$ -ра измерялась Pt-термометрами сопротивления; учитывалось влияние натяжения Pt-проволоки на показание термометра. Измерения при  $t$ -рах выше  $-190^\circ$  производились при обогреве медного блока, помещенного в дьюаровский сосуд с жидким азотом. Приведена расчетная ф-ла для коэфф. теплопроводности. Приведены таблица результатов и график зависимости коэфф. теплопроводности кислорода от  $t$ -ры вдоль изобар 60 и 100 атм. В интервале  $t$ -р от  $-130$  до  $-190^\circ$  разброс точек для жидкого кислорода не превышает 2%, для газообразного  $\sim 5\%$ . Зависимость теплопроводности кислорода от уд. веса в интервале  $t$ -р от  $-190$  до  $+25^\circ$  может быть в логарифмич. масштабе описана двумя прямыми. Полученные значения теплопроводности отличаются от данных Е. С. Боровика (Ж. эксперим. и теор. физики, 1947, вып. 17, 328) на 1—3,5%, т. е. в пределах точности измерений, и значительно ( $\sim 30\%$ ) расходятся с другими данными (Hamman G., Ann. phys., 1938, 32, № 7, 593).

Н. Воронель

7381. Теплопроводность воды, гликолей и эфиров гликолей. Славецкий, Молстад (Thermal conductivity of water, glycols, and glycol ethers. Slawewski T. K., Molstad M. C.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 6, 1100—1103 (англ.)

На ячейке с коаксиальными цилиндрами измерены теплопроводности  $k$  указанных жидкостей при 30, 60 и  $90^\circ$ . Результаты описываются ур-нием  $k = k_0 \times (1 + \alpha t) \cdot 10^{-5}$  кал/сек см град со следующими значениями постоянных  $k_0$  (первое число) и  $\alpha$  (второе число): этиленгликоль 61,75; 26; диэтиленгликоль 49,52; 30; моноэтиловый эфир этиленгликоля 47,26; —108; моноэтиловый эфир этиленгликоля 42,80; —116; моно- $n$ -бутиловый эфир этиленгликоля 40,05; —111; моно- $n$ -гексилловый эфир этиленгликоля 38,80; —115; моно-2-этилбутиловый эфир этиленгликоля 37,56; —103; монофениловый эфир этиленгликоля 40,79; —31; диэтиловый эфир этиленгликоля 37,07; —197; дибутиловый эфир этиленгликоля 35,25; —188; моноэтиловый эфир диэтиленгликоля 45,05; —69; моноэтиловый эфир диэтиленгликоля 41,44; —104; моно- $n$ -бутиловый эфир диэтиленгликоля 39,66; —96; диэтиловый эфир диэтиленгликоля 38,00; —176; дибутиловый эфир диэтиленгликоля 35,85; —111. Теплопроводность воды описывается ур-нием  $k = 142,2 (1 + 0,00232t - 0,0000072t^2) \cdot 10^3$  кал/сек см град. Измерения согласуются с данными других авторов.

В. Цукерман

7382. Об изменении температурного коэффициента диэлектрической проницаемости полиморфных веществ в жидком состоянии. Уразовский С. С., Сысоев Л. А., Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1956, 8, 43—47

С целью установить, существуют ли изломы в температурной зависимости диэлектрич. проницаемости жидкостей полиморфных в-в в области  $t$ -р, соответ-

ствующих точках плавления метастабильных фаз или точках превращения в случае энантиотропного полиморфизма, исследовались монотропно-полиморфные жидкости: салол, ментол, бензофенон и энантиотропно-полиморфный ацетофенон. Диэлектрич. проницаемость определялась по данным измерения емкости конденсатора, заполняемого исследуемым в-вом на специально сконструированном приборе, работающем по несколько измененному методу Бинни. Графики емкости в зависимости от  $t$ -ры для ментола и ацетофенона изображаются ломаными линиями с выпуклостями в сторону оси  $t$ -р; точки изломов совпадают с точками превращений (плавления). Аналогичные зависимости найдены и для других в-в. Авторы связывают появление изломов с изменением дипольной ориентации, поскольку плотность в зависимости от  $t$ -ры не претерпевает заметных изломов.

В. Цукерман

**7383.** Физико-химическое действие ультразвука на воду. Мелларте (Action physico-chimique des ultra-sons sur l'eau. Mellaerts J. F.), Mécanic, 1956, № 5, 28—28 (франц.)

Люминесценция чистой воды при озвучивании обусловлена электрич. разрядами в кавитационных пузырьках, возникающими вследствие наличия на их стенках электрич. зарядов противоположного знака. Сопровождающее эти явления УФ-излучение вызывает фотохим. превращения. Люминесценция прекращается при: 1) прекращении озвучивания, 2) подавлении кавитации, 3) насыщении воды  $H_2$  и  $CO_2$ , 4) растворении в-в с большой упругостью пара. При озвучивании вода приобретает окислительные свойства, сохраняющиеся после прекращения озвучивания. Хим. действия ультразвука имеют фотохим. природу и связаны с возникновением свободных радикалов. Предлагается следующая схема превращений, вызываемых ультразвуком в чистой воде:  $8(OH) \cdot \xrightarrow{\text{ультразвук}} 8(OH) + 8H$ ;  $8(OH) \rightarrow 4H_2O + 4O \rightarrow 4H_2O + 2O_2$ ;  $2H + 2O_2 \rightarrow 2H_2O_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$ . Автор наблюдал при озвучивании чистой воды понижение  $t$ -ры кипения при давл. 744,8 мм рт. ст. от 99,4 до 97,8°. Понижение  $t$ -ры кипения зависит от интенсивности озвучивания.

Б. Кудрявцев

**7384.** Течение газов через плотный слой порошка кварца при низких давлениях. Монро, Гаффин (Flow of gases through packed bed of silica powder at low pressures. Monroe A. G., Gaffee D. I.), Nature, 1956, 178, № 4526, 197—198 (англ.) Исследовалось течение газа через слой порошка кварца с размером зерен порядка  $4 \cdot 10^{-6}$  см и уд. поверхностью  $100 \text{ м}^2/\text{г}$  при давл. 0—600  $\mu$  рт. ст. Получены кривые зависимости уд. пропускной способности  $1 \text{ см}^3$  порошка  $K$  ( $\text{см}^3/\text{сек}$ ) от давления  $p$ .  $K$  линейно зависит от  $p$  до некоторого небольшого  $p$ , а при дальнейшем понижении  $p$  возрастает для воздуха и фреона и падает для гелия и водорода. Рассмотрены различные механизмы течения газов. Для молекул с большими размерами и весом имеет большое значение поверхностная диффузия в адсорбированном слое.

А. Лихтер

**7385.** Определение абсолютной теплопроводности газов до  $1100^\circ \text{C}$ . Шефер, Рейтер (Bestimmung des absoluten Wärmeleitvermögens von Gasen bis  $1100^\circ \text{C}$ . Schäfer K., Reiter F. W.), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 13, 296—297 (нем.)

Создана установка для измерения теплопроводности газов по методу Шлейерамера при  $t$ -рах до  $1100^\circ \text{C}$  с ошибкой  $\leq 1\%$ . Такая точность достигается путем определения поправок на излучение и концевые эффекты. Измерена зависимость коэфф. теплопроводности  $\lambda$  для аргона от комнатной  $t$ -ры до  $1100^\circ \text{C}$ . Результаты довольно хорошо совпадают с значениями  $\lambda$ , вычисленными из измерений второго вирального коэфф. и вязкости.

А. Лихтер

**7386.** Дисперсия ультразвука в смеси  $CO_2$ - $H_2O$ . Гутковский (Ultrasonic dispersion in a  $CO_2$ - $H_2O$  mixture. Gutowski Frank A.), J. Acoust. Soc. America, 1956, 28, № 3, 478—483 (англ.)

Скорость ультразвука частот 1001,8 и 540  $\text{Кгц}$  измерена интерферометрич. методом в смеси  $CO_2$ - $H_2O$ , содержащей 1 мол. %  $H_2O$ , при  $35,1^\circ \text{C}$  в интервале 0,5—6  $\text{Мгц/атм}$ . Методика приготовления смеси (описана аппаратура) гарантировала надежный контроль состава. Скорость звука оказалась монотонно меняющейся от 286,2  $\text{м/сек}$  при 6  $\text{Мгц/атм}$  до 278,1  $\text{м/сек}$  при 0,5  $\text{Мгц/атм}$ . Вычислив по известным таблицам (Hirschfelder и др. Molecular theory of gases and liquids. New York, John Wiley and Sons, Inc., 1954) поправку на неидеальность по ф-ле  $V^2 = V_1^2 \{1 + (2p/RT)[B + (\gamma_0 - 1)T dB/dT + (d^2 B/dT^2)(\gamma_0 - 1)^2 T^2/2\gamma_0]\}$  (где  $V$  — измеренная,  $V_1$  — «идеализированная» скорость,  $B$  — 2-й виральный коэфф., а остальные обозначения имеют обычный смысл, автор нашел, что распространение звука в исследованной смеси хорошо описывается простым релаксационным механизмом; расчеты, произведенные в предположении о двойной релаксации, отклоняются от наблюдений.

В. Цукерман

**7387.** Разделение фаз в растворах  $He^3$ - $He^4$ . Уолтерс, Фэрбанк (Phase separation in  $He^3$ - $He^4$  solutions. Walters G. K., Fairbank W. M.), Phys. Rev., 1956, 103, № 1, 262—263 (англ.)

Используя технику ядерного магнитного резонанса, авторы установили разделение  $p$ -ров  $He^3$ - $He^4$  на 2 жидкие фазы ниже  $0,8^\circ \text{K}$ , предсказанное ранее теоретически (РЖХим, 1955, 51433). Колич. измерения конций  $He^3$  в обеих фазах производились при помощи сосуда с тремя вертикально разграниченными секциями, помещенного в магнитное поле с градиентом по высоте сосуда. В каждой из секций резонанс устанавливался при разных значениях поля, так что резонансная линия расщеплялась на три; изменения относительных амплитуд этих трех пиков как функции  $t$ -ры отражали конц-ию атомов  $He^3$  в каждой секции, т. е. конц-ию  $He^3$  в обеих фазах. По полученным данным построена приближенная фазовая диаграмма  $p$ -ров  $He^3$ - $He^4$ .

В. Урбах

**7388.** Распространение звука в разреженных одноатомных газах. Гринспан (Propagation of sound in five monatomic gases. Greenspan Martin), J. Acoust. Soc. America, 1956, 28, № 4, 644—648 (англ.)

На аппаратуре, сходной с описанной ранее (РЖФиз, 1954, 589) измерены на 11  $\text{мгц}$  скорость и поглощение звука в He, Ne, Ar, Kr и Xe при давлениях от атмосферного до нескольких мм рт. ст. Результаты сопоставлены с теорией Навье — Стокса, теорией Барнета (полученной на основе гидродинамических уравнений с использованием функции распределения по скоростям во втором приближении), и теорией Барнета с учетом третьего приближения. В области отсутствия дисперсии при  $r = p/\omega \mu \gg 10$  ( $\omega$  — угловая частота,  $\mu$  — вязкость) все теории одинаково хорошо описывают поведение исследованных газов. Теория Барнета во втором приближении удовлетворительна при  $r \gg 1$  (для поглощения, возможно, при  $r > 0,5$ ) и удовлетворяет наблюдениям лучше, чем теория Барнета в третьем приближении. Это указывает на расходимость примененного метода разложения функции распределения. В области  $0,4 < r < 4$  измеренное поглощение в He на 11  $\text{Мгц}$  хорошо описывается теорией Барнета, но на 1  $\text{Мгц}$ , согласно предыдущим измерениям автора (J. Acoust. Soc. Am., 1950, 22, 568), в некоторой степени лучше согласуется с теорией Навье — Стокса.

В. Цукерман

**7389. Молекулярное поглощение звука в газах при высоких температурах.** Янг, Маварди (Molecular absorption of sound in gases at high temperatures. Young James E., Mawardi O. S. and K.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 5, 1109 (англ.) Известным методом (Kittel C., Repts. Progr. Phys., 1946—1947, 11, 205) измерено поглощение звука частоты 2 кГц в сухом воздухе в интервале 600—1200° К. Молекулярное поглощение определялось вычитанием вклада, обусловленного вязкотермич. потерями, из полного поглощения. Результаты описываются уравнением  $\mu = CT^{\beta}$ , где  $\mu$  — молекулярное поглощение на длину волны,  $T$  — абс. темп.,  $C = 1,16 \cdot 10^{-7}$  и  $\beta = 1,77 \pm 0,08$ . А. Алмазов

**7390. Зависимость кинетических свойств жидкостей и стекол от температуры, давления и объема.** Шинкин Н. И., Ж. техн. физики, 1956, 26, № 7, 1461—1482

Критический обзор. Указывается, что вследствие внутренних изменений (изменений квазикристаллич. структуры) энергия активации для жидкости при какой-либо  $T$ -ре может быть определена через энергию активации для соответствующего стеклообразного состояния только при фиксации структуры жидкости. Рассматриваются некоторые противоречия теории Эйринга. Библ. 23 назв. В. Цукерман

**7391. Структура аморфного углерода.** Х. Рентгенографическое изучение процесса карбонизации бакелитов. Оути, Хонда (無定形炭素の構造. 第10報. ベークライト類の炭化過程における X 線的研究. 大内公平, 本田英昌), 日本化学雑誌, Нихон Kagaku Zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 1, 147—151 (япон.)

Рентгенографически изучен процесс карбонизации бакелитов. Найдено хорошее совпадение с результатами, полученными из измерений уд. веса, электрич. сопротивления и магнитной восприимчивости  $\chi$ . Ступенчатое изменение  $\chi$  в области 1200—1400°, которое особенно подвергалось сомнению в предыдущих исследованиях, как оказалось, объясняется разрывом плоскостей кристалла, а температурная зависимость  $\chi$  объясняется тем, что она зависит от расширения кристалла в направлении оси  $c$ . Сообщение IX см. РЖХим, 1956, 31871. А. С.

**7392. Структура аморфной фазы полуметаллов.** Кребе, Шульце-Геххардт (Der Aufbau der amorphen Phasen der Halbmetalle. Krebs Heinz, Schultze-Gebhardt Fritz), Naturwissenschaften, 1954, 41, № 20, 474—475 (нем.) Предварительное сообщение. См. РЖХим, 1957, 7248. А. Алмазов

**7393. Некоторые новые данные о спектрах комбинационного рассеяния двухкомпонентных стекол.** Бобович Я. С., Тулуб Т. П., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 7, 1679—1681

Излагаются результаты поляризационных измерений для натриевосиликатных стекол состава (в мол.%) Na—23, Na—26, Na—30, Na—33,3 (бисиликат натрия), Na—50 (метасиликат натрия), а также для свинцовосиликатного стекла Pb-50 (метасиликат свинца). Поляризационные спектры стекол Na—23, Na—26 и Na—30 практически не отличаются от полученных ранее (РЖХим, 1956, 35025). Из приведенных спектров стекол Na—30 и Na—33,3 видно, что вместо слабой, деполаризованной полосы 950  $\text{см}^{-1}$ , характерной для стекол с небольшим содержанием щелочи, в спектре бисиликата появляется заметно более интенсивная полоса 960  $\text{см}^{-1}$ . Авторы не считают возможным считать эти полосы аналогами. Спектр метасиликата богаче полосами по сравнению со спектрами стекол предшествующих составов; из спектра, полученного в поляризованном свете, видно, что ранее поляризованная

интенсивная полоса 1070  $\text{см}^{-1}$  становится деполаризованной или, по крайней мере, частично поляризованной, а интенсивная полоса 970  $\text{см}^{-1}$  сильно поляризована. Спектр метасиликата свинца проще спектра метасиликата натрия и характеризуется широкой и интенсивной полосой с максимумом у 958  $\text{см}^{-1}$ , имеющей тонкую структуру; эта полоса целиком одинаково поляризована в отличие от полос 970—1070  $\text{см}^{-1}$  метасиликата натрия. Показано также, что по мере обогащения стекла щелочью ослабляется сплошное комб. рассеяние. Авторы приходят к выводу, что стекло представляет собой сложную систему, состоящую из разных структурных элементов. В. Цукерман

**7394. Физическая химия простых расплавленных стекол.** Маккензи (The physical chemistry of simple molten glasses. Mackenzie J. D.), Chem. Revs., 1956, 56, № 3, 455—470 (англ.)

Обзор. Содержание: 1) введение, 2) электрические измерения: а) проводимость, б) электролиз, в) число переноса, г) пьезоэлектрические силы, д) вязкость, 4) плотность, 5) поверхностное натяжение. Библ. 72 назв. В. Цукерман

**7395. Поверхностное натяжение стекла при температуре размягчения.** Долов М. А., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 7, 1579—1583

Предложен новый метод определения поверхностного натяжения  $\sigma$  стекла и стеклообразных в-в при  $T$ -ре размягчения, являющейся одним из вариантов метода стягивания. Идея метода заключается в том, что при нагревании узкого участка стеклянной нити наблюдается стягивание ее в месте нагревания. По максимальной силе стягивания  $F$  подсчитывается  $\sigma$  по формуле  $\sigma = F/2\pi r$ , где  $r$  — радиус стеклянной нити. Измерения этим методом для ряда технических стекол дали результаты, совпадающие с наиболее достоверными литературными данными. Установлено, что поверхностное натяжение стекла зависит от его состава и в области  $T$ -ры размягчения мало зависит от  $T$ -ры. В. Цукерман.

См. также: Термодинамика 7177, 7429, 7434, 7459, 7501. Межмол. взаимодействие 7164. Строение и физ. характеристики 7165—7167, 7194, 7430—7433, 7435—7437, 7460—7463, 8952, 8954, 8956, 8957, 8959, 8963

## ИЗОТОПЫ

Редакторы В. И. Левин, В. В. Лосев, Г. А. Соколик

**7396. К вопросу о распределении механических и магнитных моментов ядер в системе изотопов.** Ожигов Е. П., Сообщ. Дальневост. фил. АН СССР, 1955, вып. 8, 14—19

Делается попытка систематизировать известные данные по определению значений механических и магнитных моментов различных изотопов. Г. Соколик

**7397. О понятии дозы и единицах дозы «рентген» и «рад».** Глоккер (Der Dosisbegriff und die Dosisseinheiten «Röntgen» und «rad». Glocker R.), Fortschr. Geb. Röntgenstrahlen, 1956, 84, № 2, 137—150 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Проанализированы существующие понятия «доза» и применимость единиц дозы «рентген» и «рад». Для более широкой возможности дозиметрии в единицах «рад» предлагается использовать в качестве стандартного в-ва «тканеподобные» материалы в твердом или жидком состоянии, чувствительные к излучению. А. Ревина

**7398. Коэффициенты поглощения энергии  $\beta$ -излучения радиоактивных изотопов.** П. (Основы дозиметрии  $\beta$ -лучей). Зоммермейер, Вехтер (Die



Absorptionskoeffizienten der  $\beta$ -Energie radioaktiver Isotope II. (Grundlagen der  $\beta$ -Strahlen-Dosimetrie). Sommermeyer K., Waechter K.-H., Z. angew. Phys., 1956, 8, № 2, 53—61 (нем.)

Исследовано распределение мощности дозы (РМД), создаваемой точечным источником  $\beta$ -излучения. Приведены коэф. поглощения  $\beta$ -лучей в воздухе для  $S^{35}$ ,  $Co^{60}$ ,  $J^{131}$ ,  $Sr^{90}$ ,  $Tl^{204}$  и сопоставлены с рассчитанными по ранее выведенной ф-ле (сообщение I, РЖХим, 1954, 26654). Экспериментально определено РМД в воздухе в-вах различного порядкового номера (для  $S^{35}$  в  $H_2$ ,  $Ar$ ,  $Al$ ,  $Au$ ; для  $P^{32}$  в  $Al$ ,  $Au$ ) и сопоставлено с РМД, рассчитанным по данным для воздуха с помощью диффузионной теории Боте. Определено РМД вокруг тела с высоким порядковым номером, в котором равномерно распределено радиоактивное в-во; окружающая среда воздушноэквивалентна. Измерено РМД в воздухе, окружающем  $S^{35}$ , распределенную в  $PbSO_4$  и в воде, и  $P^{32}$ , распределенный в фосфате  $Pb$  и в воде. РМД в обоих случаях имеет экспоненциальный характер и практически не зависит от материала, в котором распределено радиоактивное в-во.

В. Левин  
7399. Массы изотопов  $H$ ,  $D$ ,  $He^4$  и  $C^{12}$ . Демирханов Р. А., Гуткин Т. П., Дорохов В. В., Руденко А. Д., Атом. энергия, 1956, № 2, 21—27

Приводятся результаты новых измерений масс изотопов  $H$ ,  $D$ ,  $He^4$  и  $C^{12}$ .

Р. Ф.  
7400. Формула массы изотопов. Бейкер, Бейкер (Structure of the mass increments of isotopes. Baker G. A., Jr, Baker G. A., Jr), Canad. J. Phys., 1956, 34, № 5, 423—431 (англ.)

Приведена простая и точная ф-ла для масс всех изотопов, полученная с помощью упрощенной модели ядра. Показано, что ф-ла, линейная относительно  $A$ , коэфф. которой зависит только от  $N - Z$  с добавочным членом, зависящим от  $A$  и  $N - Z$ , хорошо согласуется со всеми современными эксперим. данными.

Резюме авторов

7401. Опыты по получению эйнштейния и фермия на циклотроне. Гусева Л. П., Филиппова К. В., Герлит Ю. Б., Друн В. А., Мясоедов Б. Ф., Тарантин Н. П., Атом. энергия, 1956, № 2, 50—54

Бомбардировкой  $U$  ионами  $N^{14}$  с  $E 105$  Мэв получен изотоп  $E^{247}$ , идентифицированный по  $T_{1/2}$  (7 мин.) и по энергии  $\alpha$ -частиц. Бомбардировкой  $U$  ионами  $O^{16}$  с  $E 100—120$  Мэв получен изотоп  $Fm$ , что подтверждено величинами  $T_{1/2}$  и энергии  $\alpha$ -частиц. Для более точного определения энергии  $\alpha$ -частиц трансплутониевые элементы отделялись от  $U$  и осколков деления осаждением фторидов на носителе ( $La$ ). Фториды растворялись в  $H_2BO_3 + HNO_3$ , осаждалась  $La(CH_3)_3$ , которая затем растворялась в  $HCl$ . Дальнейшее разделение актиноидов производилось хроматографически на катионите типа дауэкс-50 с элюированием р-ром лактата  $NH_4$ . При этом были выделены изотопы  $Cl$ ,  $Bk$  и  $Cm$ .

В. Левин  
7402. Свойства ядра  $Fm^{256}$ . Чоппин, Харви. Томпсон, Гьорсо (Nuclear properties of  $^{256}_{100}Fm$ . Choppin G. R., Harvey B. G., Thompson S. G., Ghiorso A.), Phys. Rev., 1955, 98, № 5, 1519—1520 (англ.)

Ядро  $Fm^{256}$  получалось облучением элемента  $E^{255}$  нейтронами в реакторе для испытания материалов. В выделенных описанным ранее способом (РЖХим, 1956, 34931) фракциях наблюдалось 33 спонтанных деления, вместо ожидаемых для ядра  $Fm^{254}$   $10,8 \pm 3$  делений. Излишние случаи деления приписаны ядру  $Fm^{256}$ , которое образуется по р-ции:  $E^{255}(n, \gamma) E^{256} \rightarrow Fm^{256}$ . Активности  $Fm^{256}$  приписывается  $T_{1/2}$ , равный  $3 \leq T_{1/2} \leq 4$  часа. Согласно предсказанному для

$Fm^{256}$   $T_{1/2}$  отношение числа  $\alpha$ -распадов ядра к числу спонтанных делений должно равняться 0,04. Сечение захвата нейтронов для ядра  $E^{255}$  должно быть  $\sim 40$  барн, а для ядра  $Fm^{255}$  — не более 100 барн.

В. Х.  
7403. Трансплутониевые элементы, найденные в продуктах термоядерной реакции. Филдс, Студьер, Даймонд, Мек, Инграм, Пайл, Стивенс, Фрид, Маннинг, Гьорсо, Томпсон, Хиггинс, Сиборг (Transplutonium elements in thermonuclear test debris. Fields P. R., Studier M. H., Diamond H., Mech J. F., Inghram M. G., Pyle G. L., Stevens C. M., Fried S., Manning W. M., Ghiorso A., Thompson S. G., Higgins G. H., Seaborg G. T.), Phys. Rev., 1956, 102, № 1, 180—182 (англ.)

Исследованы изотопы  $Cm$ ,  $Bk$  и  $Cf$ , найденные в продуктах термоядерной р-ции (при испытаниях водородной бомбы в 1952 г.). Найдена  $E_x Cm^{246}$ , равная 5,4 Мэв;  $T_{1/2}$  спонтанного деления  $Cm^{246} < 1,2 \cdot 10^7$  лет. Показано, что  $T_{1/2}$  спонтанного деления  $Cf^{254}$  55 дней. Сечение расщепления  $Cm^{245}$  тепловыми нейтронами равно  $1800 \pm 300$  барн. Найдена активность с  $T_{1/2}$  2,1 года, приписанная  $Cf^{252}$ . Активность с  $T_{1/2}$  55 дней приписана  $Cf^{254}$ .

Г. Соколик

7404. Выход изотопов  $Xe$  и  $Kr$  при делении  $U^{235}$  и  $U^{238}$  нейтронами. Уонлесс, Тод (The fission yields of isotopes of xenon and krypton in the neutron fission of  $U^{235}$  and  $U^{238}$ . Wanless R. K., Thode H. G.), Canad. J. Phys., 1955, 33, № 9, 541—554 (англ.)

Несколько образцов  $U$  были облучены при различных условиях в реакторе на быстрых нейтронах. Были извлечены образующиеся при делении газы  $Xe$  и  $Kr$  и определены относительные содержания изотопов масс-спектрометрич. путем. В кривой выхода масс при делении  $U^{235}$  и  $U^{238}$  нейтронами в области значений масс  $Xe$  и  $Kr$  обнаружена тонкая структура (ТС). В случае деления  $U^{238}$  тонкая структура наблюдается в области меньших значений масс, в согласии с теорией. ТС масс 84 и 85 может быть объяснена наличием источника запаздывающих нейтронов в цепи с массой 85. ТС наиболее заметна в случае деления  $U^{238}$ , что, по мнению авторов, может быть объяснено теорией распределения ядерного заряда Глендинна.  $Kr^{85}$  имеет два изомерных состояния с  $T_{1/2}$  10,27 года и 4,4 часа. Приведена схема распада  $Kr^{85}$ .

Г. Соколик

7405. Отношения изотопов  $Cl^{36}$  и  $Cl^{34}$ , получающихся при бомбардировке тяжелыми ионами. Сауч (Chlorine 38,34 ratios from heavy ion bombardments. South A. E.), Philos. Mag., 1955, 46, № 376, 566—569 (англ.)

Исследованы отношения кол-в  $Cl^{36}$  и  $Cl^{34}$ , получающихся при бомбардировке  $Al$  ионами  $N^{14}$ ,  $C^{13}$ ,  $O^{16}$ , а также  $Mg$  ионами  $N^{14}$  (РЖХим, 1955, 13351). Для анализа активностей изотопов  $Cl$  использовался обычный магнитный  $\beta$ -спектрометр и дискриминатор заряда, состоящий из двух идентичных  $\beta$ -спектрометров с общим источником. Содержание  $Cl^{36}$  в разных опытах составляет 3,4—21,8% по отношению к  $Cl^{34}$ .

Л. Горюхов

7406. Радиохимическое исследование процесса деления на больших энергиях. Хикс, Гилберт (Radiochemical studies of the high-energy fission process. Hicks Harry G., Gilbert Richard S.), Phys. Rev., 1955, 100, № 5, 1286—1293 (англ.)

Определены сечения образования ряда продуктов деления  $U^{238}$  в зависимости от энергии бомбардирующих частиц: дейтронов (19—190 Мэв), протонов (70—340 Мэв) и гелионов (50—380 Мэв). Методы подготовки мишеней

и облучения см. РЖХим, 1956, 67589. После облучения мишени растворялись в присутствии взвешенных кол-в стабильных изотопов искоемых элементов. Радиохим. анализ  $\text{Sr}^{89}$ ,  $\text{Zr}^{97}$ ,  $\text{Pd}^{100}$ ,  $\text{Pd}^{112}$  и  $\text{Ba}^{140}$  описан ранее (см. предыдущую ссылку). Cu отделялся сразу после облучения в виде  $\text{CuS}$ , после чего производилось осаждение  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuSCN}$  и электроосаждение Cu из 1,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для очистки осаждались  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{AgCl}$ . Выделение радиоброма производилось по истечении 3 час. после облучения, чтобы 25-минутный  $\text{Sr}^{89}$  перешел в  $\text{Br}^{83}$ . Для очистки бром несколько раз экстрагировался  $\text{CCl}_4$  с применением  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  в 1 н.  $\text{HNO}_3$  для окисления и сульфата — для восстановления. Иод удалялся экстракцией  $\text{CCl}_4$  после окисления персульфатом в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и осаждением  $\text{CuSCN}$  после восстановления сульфитом. Окончательно Br выделялся в виде  $\text{AgBr}$ . Nb осаждался в виде гидратированной окиси из кипящей  $\text{HNO}_3$  вскоре после облучения. Окис растворялась в конц.  $\text{HCl}$ , насыщ.  $\text{HCl}$  (газом), и Nb экстрагировался диизопропилакетом из 10 н.  $\text{HCl}$ . После промывки 10 н.  $\text{HCl}$  Nb реэкстрагировался 6 н.  $\text{HCl}$  и окончательно осаждался в виде гидратированной окиси, которая переводилась в  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  прокаливанием. Серебро осаждалось в виде  $\text{AgCl}$  через 15 мин. после облучения (для распада 1,5 мин.  $\text{Pd}^{113}$ ) при определении  $\text{Ag}^{112}$  и  $\text{Ag}^{113}$ . Для определения  $\text{Ag}^{115}$  отделение производилось не позднее 10 мин. после облучения. Осадок растворялся в присутствии носителя Cd (для отделения дочерних радиоизотопов Cd). Затем Ag осаждалось в виде хлорида, подида, сульфида и металла (действием аскорбиновой к-ты и разб.  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Для очистки производилось осаждение  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Cd осаждался в виде  $\text{CdS}$  после отделения Ag. Для очистки использовалось осаждение  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и пропускание через хроматографию. колонку. Окончательно Cd осаждался в виде  $\text{CdS}$  из  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для осаждения Cs после отделения Nb р-р выпаривался с  $\text{HClO}_4$  и этилацетатом осаждался  $\text{CsClO}_4$ . Затем следовало 4-кратное осаждение кремневольфрамата Cs и его окончательное выделение в виде  $\text{CsClO}_4$ . С помощью полученных данных по сечением образования рассчитаны кривые выходов продуктов деления для разных энергий бомбардирующих частиц. С увеличением энергии последних происходит переход от кривой выходов с двумя максимумами к кривой с одним максимумом. Интегрированием кривых выходов определены сечения деления  $\text{U}^{238}$  в зависимости от энергий дейтронов и протонов. Рассмотрены возможные механизмы деления. В. Левин

7407. Исследование электрохимического отделения урана от продуктов деления. Мацуура (Studies on the electrochemical separation of uranium from fission products. Matsuura Niro), Scient. Papers Coll. Gen. Educ., Univ. Tokyo, 1955, 5, № 2, 115—123 (англ.)

Исследовано электроосаждение U из р-ра в 0,1 M  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  и проведены полярографич. измерения (с применением микроэлектродов из Pt и из Al, покрытого Zn) в р-рах уранилнитрата на фоне 0,1 M  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Потенциал выделения двуокиси урана (U) равен около -1,4 в (насыщ. к. э.). Кинетика электроосаждения изучалась при -1,6 в и  $i$  12—16  $\text{ма/см}^2$ . Электролитич. осадки исследованы авторадиграфически; по числу треков  $\alpha$ -частиц определялись толщины осадков. Приведены данные опытов по выделению U электролизом в присутствии смеси продуктов деления после частичной очистки осаждением  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . Автор приходит к выводу, что продукты деления не осаждались вместе с U, который, таким образом, очищался от радиоактивных загрязнений. В. Левин

7408. Методы выделения радиоактивных изотопов с использованием явления комплексообразования.

Руденко Н. П., Ж. неорганич. химии, 1956, 1, № 5, 1091—1103

Обзор использования комплексообразования (КО) при выделении изотопов. В виде графиков приведены данные Р. Н. Масловой по влиянию pH, состава и конц-ии р-ра на экстракцию (Э) 8-оксихинолината иттрия хлороформом. По мнению автора, образование экстрагируемого комплекса происходит по р-ции замещения и по р-ции присоединения. Влияние различных факторов сводится к сдвигу р-ции КО. Высаливающее действие заключается в уменьшении р-имости экстрагируемого комплекса. По мнению автора, при электролитич. выделении изотопов без носителя КО не может получить широкого распространения. Описан оригинальный метод З. В. Пастуховой выделения дочернего радиоэлемента электролизом р-ра комплекса в органич. р-рителе.  $\text{In}^{113\text{m}}$  отделяется от материнского  $\text{Sn}^{113}$  электролизом р-ра 8-оксихинолината Sn в  $\text{CHCl}_3$ . При градиенте поля 3000 в/см 76%  $\text{In}^{113\text{m}}$  выделяется на электродах, причем 96% этого кол-ва — на аноде. Отложение Sn на электродах возрастает со временем в результате образования ионов Sn за счет радиолиза.  $\text{In}^{115\text{m}}$  отделяется от материнского  $\text{Cd}^{115}$  электролизом насыщ. р-ра  $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_4(\text{SCN})_2$  в  $\text{CHCl}_3$ . При градиенте поля 500 в/см на электродах осаждаются 60% In, при 2000 в/см 100%. In осаждается, в основном, на катоде (99,7%), а Cd (в кол-ве ~5% от всего Cd) — преимущественно на аноде.  $\text{In}^{115\text{m}}$  отделяется от Cd также Э 8-оксихинолината In хлороформом. В. Левин

7409. Лабораторный метод разделения изотопов азота путем ионообменной хроматографии. Спеддинг, Пауэлл, Свек (A laboratory method for separating nitrogen isotopes by ion exchange. Spedding F. H., Powell J. E., Svec H. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 5, 1393 (англ.)

Описаны опыты по разделению  $\text{N}^{14}$  и  $\text{N}^{15}$  (в форме  $\text{NH}_4^+$ ) при хроматографировании (РЖХим, 1956, 57760, 61244) на серии колонок с катионитом сульфокислотного типа 0,5 н.  $\text{NaOH}$ , по р-ции  $\text{NH}_4^+ + \text{Na}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{Na}^+$ . После прохождения хроматографич. полосы  $\text{NH}_4^+$  отработанные слои катионита вновь переводились в H-форму для повторного пропускания той же полосы. Длина слоя катионита, завитого сорбированным  $\text{NH}_4^+$ , составляла ~3 м. После прохождения полосой 50-кратной своей длины в слое катионита,  $\text{N}^{15}$  заметно концентрируется на задних 15 см полосы. На заднем фронте отношение ( $\text{N}^{15}/\text{N}^{14}$ ) превышало 0,25. Проба, содержащая последние 2%  $\text{NH}_4^+$  из хвоста полосы, вновь сорбировалась на другой колонке и дополнительно пропускалась через 30,5 м слоя катионита. На заднем краю полосы содержание  $\text{N}^{15}$  превзошло 74 мол. %.

В. Анохин

7410. Получение 99,8%-ного  $\text{N}^{15}$  методом химического обмена. Спиндел, Тейлор (Preparation of 99,8% nitrogen-15 by chemical exchange. Spindel W., Taylor T. I.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 3, 626—627 (англ.)

Для получения  $\text{N}^{15}$  99,8%-ной чистоты использован каскад из двух колонн (длина 520 и 550 см, диам. 2,5 и 0,9 см соответственно) с насадкой из нержавеющей стали (РЖХим, 1956, 12331). 15 мл/мин 10 M  $\text{HNO}_3$  с естественным содержанием  $\text{N}^{15}$  подавалось сверху в первую колонну, в нижнем сборнике (НС) которой через 3 дня содержание  $\text{N}^{15}$  достигло 6,75% и в дальнейшем не изменялось; отсюда концентрат подавался в верхнюю часть второй колонны, в НС которой содержание  $\text{N}^{15}$  достигло 99,8% через 14 дней (общее равновесие в системе). В. Любимов

**7411. Изотопный эффект при электролитической миграции ионов свинца в расплавленном хлориде свинца.** Лунден, Хорлиц, Зигнер (Der Isotopieeffekt bei elektrolytischer Wanderung der Blei-Ionen in geschmolzenem Bleichlorid. Lundén A., Horlitz G., Signer P.), Z. Naturforsch., 1956, 11a, № 4, 280—283 (нем.)

Для обогащения тяжелыми изотопами цепь катодный уголь +  $\text{Cl}_2$  |  $\text{LiCl}$  +  $\text{KCl}$  |  $\text{PbCl}_2$  |  $\text{ZnCl}_2$  | анодный уголь +  $\text{Cl}_2$  в течение 7 дней подвергалась электролизу в трубке из стекла «супремекс» с насадкой из порошка того же стекла при 530° (сила тока 226 ма, напряжение 120—100 в). После электролиза отношения  $(\text{Pb}^{208} : \text{Pb}^{206}) \times 100$ ;  $(\text{Pb}^{207} : \text{Pb}^{206}) \times 100$  и  $(\text{Pb}^{204} : \text{Pb}^{206}) \times 100$  у катода изменились от  $214,8 \pm 0,3$ ,  $88,54 \pm 0,16$  и  $5,655 \pm 0,015$  до  $215,45 \pm 0,5$ ;  $88,7 \pm 0,1$  и  $5,635 \pm 0,01$  соответственно, откуда относительная разность скоростей миграции  $\text{Pb}^{208}$  и  $\text{Pb}^{206}$   $\Delta\omega/\omega = 0,0232\%$ ; массовый эффект  $\mu = -0,024$ . Для обогащения легкими изотопами цепь катодный уголь +  $\text{Cl}_2$  |  $\text{LiCl}$  |  $\text{PbCl}_2$  | анодный уголь +  $\text{Cl}_2$  в течение 10 дней подвергалась электролизу при 640° (сила тока 220 ма). Для  $\text{Pb}^{208}$  и  $\text{Pb}^{206}$  получены значения  $\Delta\omega/\omega = 0,0227\%$ ,  $\mu = -0,0235$ . Среднее значение  $\mu = -0,024$  для  $\text{Pb}$  в  $\text{PbCl}_2$ , тогда как для  $\text{Tl}$  в  $\text{TlCl}$   $\mu = -0,04$  (Klemm A. и др., Z. Naturforsch., 1948, 3a, 622); по мнению авторов, приближенное равенство  $U_{\text{Pb}}^+ : U_{\text{Tl}}^+ = U_{\text{Pb}}^+ : U_{\text{Tl}}^+$  ( $U^+$  — число переноса катиона в расплаве) свидетельствует о связи между  $\mu^+$  и  $U^+$ .

В. Любимов

**7412. Поглощение и изотопное обогащение лития дрожжами.** Боуэн (The uptake and isotopic enrichment of lithium by yeast. Bowen H. J. M.), J. Nuclear Energy, 1956, 2, № 4, 255—263 (англ.)

Выдерживание при 25° дрожжей, содержащих  $\text{K}^{42}$  в 0,2 М буферном р-ре цитрата К, Na или Li (рН 6,4), с 5% глюкозы приводит к замещению  $\text{K}^{42}$  калием, натрием или литием. Скорость замещения максимальна для К и минимальна для Li. Из р-ра цитратов К и Li дрожжи извлекают преимущественно К в соответствии с у-нием  $\text{Li}'\text{K}' = 0,088 (\text{Li}/\text{K})^{0,70}$ , где  $\text{Li}'$  и  $\text{K}'$  — содержания элементов в дрожжах, а Li и K — в р-ре. При поглощении Li дрожжами и при его выделении из дрожжей происходит обогащение Li изотопом  $\text{Li}^6$ , который проходит через оболочку клеток дрожжей легче, чем  $\text{Li}^7$ .

Б. Каплан

**7413. Исследование реакции образования меченых тритием соединений при помощи тритонов отдачи.** I. Глюкоза и галактоза. Роуленд, Тертон, Вольфганг (Studies of the recoil tritium labeling reaction. I. Glucose and galactose. Rowland F. S., Turton C. Nigell, Wolfgang Richard), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 11, 2354—2358 (англ.)

Продолжение исследования внедрения тритонов, образовавшихся по р-ции  $\text{Li}^6$  ( $\alpha$ ,  $\alpha$ ), в органич. молекулы (РЖХим, 1956, 6336). При облучении смеси 81 г глюкозы (I) и 88 г  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (II) медленными нейтронами ( $6 \cdot 10^9$  нейтронов/см<sup>2</sup>сек) в течение 65 час. 10—2% трития, вошедшего в органич. фазу, замещало незначительные водородные атомы I. При облучении смеси 0,22 г II с 2 г галактозы (III) в ядерном реакторе ( $1,8 \cdot 10^{12}$  нейтронов/см<sup>2</sup>сек) в течение 27 час. 68% III подвергалась разрушению, а из уд. активности сохранившейся III следовало, что  $12 \pm 1\%$  трития, вошедшего в органич. фазу, заместило незначительные водородные атомы III. Тритий распределился между атомами водорода в углеводной цепи I в следующем соотношении (в %): для I  $\text{C}_1$  3,  $\text{C}_2$  6,  $\text{C}_3$  29,  $\text{C}_4$  14,  $\text{C}_5$  0,  $\text{C}_6$  24 и 24; для II  $\text{C}_1$  8,  $\text{C}_2$  5,  $\text{C}_3$  22,  $\text{C}_4$  32,  $\text{C}_5$  11,  $\text{C}_6$  11 и 11. Распределение трития между различными местами углеводной цепи гекоза

зависит, по-видимому, от стерич. факторов, кристаллич. формы и условий облучения.

Б. Каплан

**7414. Определение изотопного состава кислорода в органических соединениях.** Кудрявцев Р. В., Оттесен Б. В., Курсанов Д. Н., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 4, 1035—1039

Описана методика деструктивного гидрирования органич. в-в с целью определения изотопного состава кислорода, входящего в их состав, при 300° в атмосфере  $\text{H}_2$  над Ni-катализатором. При 300—400° не происходит обмена между  $\text{H}_2\text{O}^{18}$  и стенками трубки из Мо-стекла. В катализаторе содержится кислород, способный к обмену с парами воды. Для установления равновесия этого обмена достаточно четырех пропусканий паров над катализатором при 300°. Ошибка измерения составляет 3—4%. Метод неприменим к в-вам, содержащим S, P, галогены и другие элементы, отравляющие катализатор, и к в-вам, кипящим выше 200°.

В. Левин

**7415. Обмен дейтерия и  $\text{O}^{18}$  между водой и другими веществами.** I. Видт, Похансен, Линдерстрем-Ланг, Васлов. II. Другие методы. Краузе, Линдерстрем-Ланг (Exchange of deuterium and  $\text{O}^{18}$  between water and other substances. Hvidt Aase, Johansen G., Linderstrom-Lang K., Vaslow Fred. II. Alternative methods. Krause I. M., Linderstrom-Lang K.), Compt. rend. trav. Lab. Carlsberg. Ser. chim., 1954, 29, № 9, 129—157; 1955, 29, № 2223, 367—384 (англ.)

I. Детально описаны аппаратура и техника денсиметрич. определения D и  $\text{O}^{18}$  в воде методом градиентной трубки. Трубка диам. 2,5 и высотой 30 см в термостате ( $\pm 0,001^\circ$ ) заполняется слоями бромбензола и керосина (или гептана). Градиент устанавливается через сутки и сохраняется 3 месяца. Измеряемая вода вносится стеклянной пипеткой на 30—40 мкл. Для анализа достаточно капли в 1 мкл. Равновесное положение капли достигается через 20—30 мин. и сравнивается с положением капель стандартов из  $\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O}$ , приготовленных с интервалами в 1000γ ( $1\gamma = 10^{-6}\text{г/см}^3$ ). Точность измерения: несколько γ для любых плотностей. Для изучения обмена H и O с водой в хорошо растворимых летучих соединениях рекомендуется определять плотность воды после обмена следующим путем: 15 мкл р-ра вносится в пробирку и над ним подвешивается слой воды в 15 мкл, отделенный от р-ра воздушной прослойкой. Через несколько часов при 37° изотопный состав в обеих жидкостях уравнивается и плотность в верхнем слое определяется описанным градиентным методом. Более точно, но сложнее замораживать р-р после обмена смесью сухого льда с ацетоном, отгонять от него воду в вакууме, сушить сухой остаток 48 час. над  $\text{P}_2\text{O}_5$ , растворять его в стандартной воде и, после достижения обменного равновесия, определять плотность воды из р-ра описанным способом. Даны расчетные у-ния и подробный анализ ошибок.

II. Видоизменение описанного выше микрометода изучения обмена H и O между растворимыми в-вами и тяжелой водой. После обмена в 15—25 мкл воды р-р замораживается и вода отгоняется в вакууме. Затем к твердому обменившемуся соединению добавляют стандартную воду и после обратного обмена с ней в течение заданного времени повторяют ту же отгонку, определяя D или  $\text{O}^{18}$  в дистиллате методом градиентной трубки. Подробно изучены методика, расчеты и анализ ошибок. Найден заметный обмен H — D аниона с  $\text{D}_2\text{O}$ . В молекуле инсулина 87,5—88,5% атомов H обмениваются на D.

А. Бродский

**7416. Анализ тяжелой воды.** Брайант (The analysis of heavy water. Bryant F. J.), Repts



Atomic Energy Res. Establ., 1956, № C/R 1927, 15 (англ.)

Описана методика полного анализа тяжелой воды, включая определения электропроводности, плотности и содержания  $D_2O$ , сухого остатка (выпариванием в кварцевом сосуде),  $NH_3$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $B$ ,  $Ca$  и  $Li$ . Ошибка денсиметрич. определения  $D_2O$  (в пикнометре емк. 20 мл) около 0,01%.  $Li$  определяли пламенной спектроскопией (чувствительность (Ч)  $10^{-9}\%$ );  $Cd$  — фотографически (Ч  $2 \cdot 10^{-8}$ — $10^{-7}\%$ ); остальные элементы — колориметрически с помощью реактивов: Несслера для  $NH_3$  (Ч  $10^{-6}\%$ ),  $AgNO_3$  для  $Cl^-$  (Ч  $2 \cdot 10^{-6}\%$ ), бромид для  $NO_3^-$  (Ч  $10^{-8}\%$ ), сульфаниловой к-ты и  $\alpha$ -нафталина для  $NO_2^-$  (Ч  $2 \cdot 10^{-7}\%$ ), куркумина для  $B$  (Ч  $2 \cdot 10^{-8}\%$ ). В. Левин

7417. Обнаружение  $Cl^{39}$  в дождевой воде. Уинсберг (The detection of chlorine-39 in rain water. Winsberg L.), Bull. Res. Council Israel, 1956, A5, № 2-3, 143—146 (англ.)

Под действием космич. лучей в атмосфере образуется  $Cl^{39}$  (56 мин.) в основном по р-ции  $Ar^{40} + \mu^- = Cl^{39} + \pi + \nu$ , где  $\mu^-$  — медленный отрицательный мезон,  $\nu$  — нейтрино. Определение  $Cl^{39}$  в дождевой воде может быть использовано при изучении космич. лучей и метеорологич. вопросов. Рассматриваются пути максим. ускорения процессов выделения, очистки и радиометрирования  $Cl^{39}$ . Б. Каплан

7418. Облучение нейтронами азотсодержащих органических соединений в твердом состоянии. Радиоактивные продукты, полученные путем облучения бензамида. Циффереро, Сорделли (L'irradiazione con neutroni di sostanze organiche azotate allo stato solido. Prodotti radioattivi ottenuti per irradiazione della benzammide. Zifferero Maurizio, Sordelli Danilo), Ricerca scient., 1956, 26, № 4, 1194—1198 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

$C^{14}$ , образовавшийся по р-ции  $N^{14}(n, p)C^{14}$  при облучении бензамида медленными нейтронами, распределился между продуктами р-ции в следующем соотношении (в %): бензамид 4,15, ацетофенон 0,7,  $CO$  8,  $CO_2$  1,8,  $HSCN$  0,9,  $H_2C_2O_4$  1. Остальные радиоактивные продукты р-ции не были идентифицированы. Б. Каплан

7419. Тритий как средство для промышленных и химических исследований. Браун В. Г., Каплан Л., Ван Дикен А. Р., Вильцбах К. Е. В сб.: Применение радиоактивных изотопов в промышленности, медицине и с. х. М., Изд-во АН СССР, 1956, 94—112

Тритий обладает рядом преимуществ перед  $D$  и  $C^{14}$  как изотопный индикатор: более высокие уровни активности, легкость введения в молекулу, дешевизна. Недостаток — радиолит меченных тритием соединений. Для анализа соединения с  $T$  переводят в смесь  $CH_4$  и  $H_2$ , активность которых измеряют в ионизационной камере. Для синтеза соединений, меченных  $T$ , используются восстановлением гидридами  $Li-B$ ,  $Li-Al$  и  $Na=B$ , содержащими  $T$ . Другой метод — облучение нейтронами соответствующего соединения вместе с солью  $Li$ . Образующиеся по р-ции  $Li^6(n, \alpha)$  тритоны внедряются в молекулу органич. соединения. Приведены данные по эффективности активации различных групп, максим. уд. активности и т. п. Меченные  $T$  метильные группы использованы для метилирования с целью изучения строения углеводов. Приведен ряд данных по фракционированию изотопов  $T$  и  $H$  при разделительной хроматографии и по влиянию изотопного состава водорода на скорости некоторых р-ций. В. Левин

7420. Применение  $Cs^{134}$  для промышленной радиографии. Датли, Эллиотт (The application of cesium-134 to industrial radiography. Dutli James W., Elliott Dana E.), Nondestruct. Testing, 1956, 14, № 2, 24—27 (англ.)

Показана возможность применения  $\gamma$ -лучей  $Cs^{134}$  для промышленной  $\gamma$ -дефектоскопии. В качестве источника  $\gamma$ -излучения использовано фтористое соединение  $Cs$  (приближенная ф-ла  $Cs_2AlF_6$ ) с уд. активностью 15 кюри/см<sup>3</sup>. А. Гутмахер

7421. Номограммы для радиографии с применением  $Ir^{192}$ . Морс (Nomograms for iridium-192 radiography. Morse Jerome G.), Nondestruct. Testing, 1956, 14, № 2, 32—33 (англ.)

Приводятся номограммы для определения уменьшения активности  $Ir^{192}$  со временем и для определения времени экспозиции при просвечивании стали  $\gamma$ -излучением  $Ir^{192}$ . А. Гутмахер

См. также: Введение в молекулу 8255. Изотопные эффекты 7142—7144, 7178, 7205, 7215, 7292, 7332, 7540. Изотопный обмен 7465, 7584, 7597. Измерение активности 8690, 8695, 8697, 8703, 10710. Применение: в исслед. кинетики и механизма р-ций 7627, 7628, 7710, 7811, 7904, 7921; в физ. процессах 7296, 7339; в биохимии 2374Бх, 2411Бх, 2441Бх, 2452Бх, 2463Бх, 2499Бх, 2502Бх, 2503Бх, 2509Бх, 2520Бх, 2524Бх, 2530Бх, 2543Бх, 2549Бх, 2580Бх, 2694Бх, 2711Бх, 2712Бх, 2737Бх, 2773Бх, 2786Бх, 2793Бх, 2823Бх, 2825Бх, 2833—2836Бх, 2841Бх, 2856Бх, 2860Бх, 2861Бх, 2863Бх, 2871Бх, 2883—2885Бх, 2892Бх, 2893Бх, 2896Бх, 2900Бх, 2903Бх, 2930Бх, 2932Бх, 2952Бх, 2962Бх, 2970Бх, 2995Бх, 3023Бх, 3026Бх, 3163Бх, 3165—3169Бх, 3176Бх, 3186Бх, 3218Бх; в промышленности 9780; в анализ. химии 8351, 8353, 8405, 8406, 8424, 8452, 8460, 8468, 8481, 8482, 8527, 8543. Химико-технологич. вопросы ядерной техники 8769. Изотопы в геохимии 7813, 7814, 7816, 7820, 7821. Др. вопр. 7124, 7210, 7486, 7500, 7507, 7518, 7630, 7730, 7771, 8295, 9164, 10274, 10618, 10683, 10709, 10711—10715

## ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Редактор В. А. Соколов

7422. Термодинамическая теория эластической релаксации. Мейкснер (Thermodynamische Theorie der elastischen Relaxation. Meixner Josef), Z. Naturforsch., 1954, 9a, № 7/8, 654—663 (нем.) Рассмотрение с точки зрения термодинамики необратимых процессов. См. также Z. Naturforsch., 1949, 4a, 594; РЖХим, 1956, 53868. В. Соколов

7423. Статистическая теория процессов переноса. IX. К теории броуновского движения. Росс (Statistical mechanical theory of transport processes. IX. Contribution to the theory of Brownian motion. Ross J. John), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 2, 375—380 (англ.)

Дан новый вывод ур-ния движения броуновской частицы из ур-ния Лиувилля, который отличается от феноменологич. теорий тем, что в принципе дает возможность определения коэфф. трения броуновской частицы по межмолекулярным силам. При выводе используются функции преобразования для фазового пространства, введенные в части VIII (РЖХим, 1956, 3319). Ур-ние решается приближенно методами теории возмущений; первое приближение дает ур-ние Чандрасекара (Chandrasekhar S., Revs Mod. Phys., 1943, 15, 1). Е. Вабенков

**7424. Топологическая информация и химические реакции. Карреман** (Topological information content and chemical reactions. Karreman George), Bull. Math. Biophys., 1955, 17, № 4, 279—285 (англ.)

Структурная ф-ла органич. молекулы рассматривается как одномерный топологич. комплекс. В случае физически равноценных вершин такого комплекса (атомы, расположенные в вершинах, одинаковы), последние различаются по числу пересекающихся в них ребер (связей) и могут быть с этой точки зрения отнесены к различным классам. Можно вычислить вероятность принадлежности вершины комплекса к каждому классу, представленному в комплексе, и определить «кол-во топологич. информации» молекулы  $I = -\sum_i p_i \times \log_2 p_i$ , где  $p_i$  — вероятность принадлежности вершины к  $i$ -му классу. Вычисляется разность значений кол-ва топологич. информации для исходных молекул и для молекул, возникающих в р-ции. Предлагается колич. характеристика специфичности структуры. Д. Бочвар

**7425. Энтропия в квантовой механике. Фаринелли, Гамба** (Entropy in quantum mechanics. Farinelli U., Gamba A.), Nuovo cimento, 1956, 3, № 5, 1033—1044 (англ.; рез. итал.)

Обсуждается с физ. точки зрения определение энтропии как меры дезинформации в связи с доказательством второго начала термодинамики. Е. Бабенков

**7426. Аналитическое доказательство того, что экстремум термодинамической вероятности есть максимум. Миллер** (An analytical proof that the extremum of the thermodynamic probability is a maximum. Miller Donald G.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 5, 536—539 (англ.)

Доказывается теорема, облегчающая определение разновидности экстремума в методе множителей Лагранжа. Для случаев классич. статистики, статистик Бозе — Эйнштейна (в частности, излучения) и Ферми — Дирака показывается, что распределение, выведенное путем нахождения экстремума вероятности, имеет максимум. В рамках теории рассмотрена теория упругости каучука (Wall F. T., J. Chem. Phys., 1943, 11, 527).

**7427. О влиянии обратимого превращения на характер зависимости свойств системы от обобщенных сил. II. Аномалии в изменении экстенсивных свойств, вызываемые протеканием обратимого превращения. Воронов А. В., Ж. физ. химии, 1955, 29, № 12, 2120—2128**

Анализ выведенных в предыдущей работе (сообщение I, ЖХХим, 1956, 61018) ур-ний показывает, что в качестве экстенсивных свойств  $X$  должны фигурировать свойства интегрального типа, являющиеся функциями состояния, хотя формально  $\partial X / \partial y_i$ ,  $\partial^2 X / \partial y_i^2$ ,  $\partial^2 X / \partial y_i \partial y_j$ ,  $\partial^3 X / \partial y_i^3$  и т. д. также являются экстенсивными свойствами. Дополнительный член  $\Delta \bar{X} (\partial \alpha / \partial y_i)$  в ур-ниях отражает влияние превращения на величину дифференциального свойства системы  $\partial X / \partial y_i$  и ответствен за наблюдающиеся при превращении аномалии. Показано, что наличие превращения в системе приводит к увеличению  $|\partial X_i / \partial y_i|$ , если  $X_i$  — переменная, сопряженная с силой  $y_i$ ; в противном случае это имеет место лишь для отдельных  $X_i$  (в частности, для энтальпии  $H$ , так что  $C_p = \partial H / \partial T$  оказывается увеличенной при наличии превращения). Существование точек максим. смещения равновесия (максимумов  $\partial \alpha / \partial y_i$ ) приводит во многих случаях к появлению экстремумов и разрывов как в изменениях  $\Delta \bar{X} (\partial \alpha / \partial y_i)$ , так и в изменениях  $\partial X / \partial y_i$ , причем положения этих трех экстремумов при

конечном максимуме  $\partial \alpha / \partial y_i$  не совпадают (в частности, при газовых р-циях с изменением общего объема системы); наиболее характерной является не точка экстремума  $\partial X / \partial y_i$  (крит. точка превращения по В. К. Семенченко), а точка максимума  $\partial \alpha / \partial y_i$ . Показано, что прохождение  $\partial V / \partial p$  через экстремум (крит. явления) возможно лишь у тех газовых р-ций, при которых общее число молекул меняется во много ( $\sim 10$ ) раз; это может иметь место вблизи крит. точек реальных газов вследствие ассоциации молекул. Наличие побочных в-в (напр., р-рителя) не устраняет, но сглаживает аномалии, что связано с появлением в ур-ниях члена  $v (\partial \bar{X} / \partial y_i)$ .

В. Урбах

**7428. Термодинамика двухфазных систем. Леден** (Thermodynamics of two-phase systems. Leeden P. van der), Physica, 1955, 21, № 7, 545—560 (англ.)

Цель работы — описать с единой точки зрения фазовые переходы высших порядков. Рассмотрение ограничено равновесием двух фаз в однокомпонентных системах. Используется разложение в ряд Тейлора функций Гиббса  $g_\alpha(T, Y)$ , где  $\alpha$  — индекс фазы и  $Y$  — обобщенная сила, для анализа отношений между термодинамич. потенциалами на границе фаз. Математически линии перехода 2-го рода представляют более исключительный случай, чем изолированные точки перехода 2-го или более высокого порядка на линиях перехода 1-го рода. Введено понятие двойных точек, в которых касаются или пересекаются две линии переходов 1-го рода. Найдены некоторые соотношения между производными высших порядков на этих линиях переходов, подобные соотношениям Эренфеста. В. Урбах

**7429. Новое толкование ангармоничности в термодинамике решетки. I, II. Хутон** (A new treatment of anharmonicity in lattice thermodynamics: I, II. Hooton D. J.), Philos. Mag., 1955, 46, № 375, 422—432, 433—442 (англ.)

I. Работа посвящена уточнению метода Борна (Born M., 1951, Fest. d. Acad. Wiss. Göttingen «Die Gültigkeitsgrenze der Theorie der idealen Kristalle und ihre Überwindung»; 1951, Nach d. Acad. Wiss. Göttingen «Kopplung der Elektronen- und Kernbewegung in Molekeln und Kristallen»), заключающемуся в том, что в разложении потенциальной энергии  $U(x)$  в ряд по степеням малых смещений  $x$  удерживаются члены вплоть до пропорциональных четвертой степени смещения. Гамильтониан задачи в нормальных координатах  $P$  и  $q$  имеет вид:  $H = 1/2 \sum_j p_j^2 + v(q)$ , где  $v(q) = U_0 + v_1(q) + v_2(q) + v_3(q) + v_4(q) + \dots$ ,  $v_2(q) = 1/2! \sum_j v_{ij} \cdot q_j q_{ji}$ ,  $v_{ij} = \sum_k e_{kj} e_{ki} U_{kk'}/\sqrt{m_k m_{k'}}$ ;  $U_{kk'} = \partial^2 U / \partial x_k^0 \partial x_{k'}^0$ ,  $\sum_k e_{kj} \cdot e_{ki} = \delta_{jj}$ ,  $1/2 \sum_j p_j^2$ . Этому гамильтониану сопоставляется гамильтониан произвольного набора гармонич. осцилляторов  $\hat{H} = 1/2 \sum_j p_j^2 + U_0 + 1/2 \sum_i \omega_i^2 q^2 + \dots$ , и гамильтониан задачи принимает следующий вид:  $H = \hat{H} + \hat{H}'$ , где  $\hat{H}' = v_1(q) + [v_2(q) - 1/2 \sum_j \omega_j^2 q_j^2] + v_3(q) + v_4(q)$  рассматривается как малое возмущение. Решение статистич. задачи сводится к отысканию свободной энергии  $\hat{F} = -kT \ln Z + E' + \Gamma$ , где  $kT \ln Z$  — свободная энергия невозмущенной задачи  $\hat{H}$ ,  $E' + \Gamma$  — добавка к свободной энергии, обусловленная возмущением  $\hat{H}'$ . Вычисление  $\hat{F}$  оказывается возможным провести в случае сильной (энергии колебаний значительно больше статич. энергии смещения атомов из положения равновесия) и слабой ангармоничности. Полученные термодинамич. ф-лы имеют простой вид и состоят из соответствующих ф-л для системы гармонич. осцилляторов, но с новыми частотами, определяемыми членами второй

и четвертой степеней в разложении в ряд потенциальной энергии, а также поправочными членами, выражающими различие между действительным ангармонич. движением (описываемым  $H$ ) и гармонич. приближением (описываемым  $\hat{H}$ ). В случае слабой ангармоничности полученные ф-лы приводятся к ф-лам обычной теории возмущений. Исходные ур-ния задачи в этом случае имеют вид:  $U_k + \sum_{k'k''} U_{kk'k''} A_{k'k''} = 0$ ,  $\sum_{kk'} e_{kj} e_{k'j'} / \sqrt{m_k m_{k'}} \{U_{kk'} + \sum_{k''k'''} U_{kk'k''k'''} A_{k''k'''}\} = \omega_j^2 \delta_{jj'}$  (1). В случае сильной ангармоничности главная задача заключается в определении новых частот колебаний. При некоторых предположениях эти частоты получаются из ур-ний (1) и имеют вид:  $\omega_j^2 = \omega_j^{02} + 1/4 \hbar \sum_{ijj'} v_{ijj'} / \omega_j$ , где  $\omega_j$  — частота гармонич. колебаний. Свободная энергия равна:  $F = U_0 + \hat{F} - 1/4 \sum_j f_j \hat{F}_j$ , где  $\hat{F} = \sum_j \hat{F}_j$  — свободная энергия, соответствующая гамильтониану  $H$  без постоянной  $U_0$ ,  $f_j = 1 - \omega_j^{02} / \omega_j^2$ , член  $1/4 \sum_j f_j \hat{F}_j$  — часть свободной энергии, обусловленная гамильтонианом  $H'$ .

II. Термодинамические ф-лы, выведенные выше, видоизменены на основе модели континуума Дебая в теории твердого тела. Получена ф-ла для теплоемкости ангармонич. кристалла  $C$  при постоянном объеме  $C = (1 + 3f/4) C^D(\theta/T) - 3/[C^E(\theta/T)]/4$  (2). Здесь  $C^D$  и  $C^E$  — обычные молярные теплоемкости Дебая и Эйнштейна соответственно. Ф-ла (2) показывает, что теплоемкость  $C$  является функцией не только переменной  $\theta/T$ , но и величины  $f = 1 - \omega_j^{02} / \omega_j^2$  (см. часть I), зависящей от объема. Параметр  $\theta$  в ф-ле (2) отличается от соответствующего параметра  $\theta'$ , получающегося на основании обычной функции Дебая. Связь между  $\theta$  и  $\theta'$  получается из соотношения  $C(\theta/T) = C^D(\theta'/T)$  (3). С учетом известных результатов (Domb C., Salter L., Philos. Mag., 1952, 43, 1083) выведена ф-ла для  $C$  ангармонич. кристалла, удобная для колич. вычислений:  $C = 3Nk \{1 + \sum_n [(-1)^n B_n (2n-1) (1 - 1/2 f_n) / 2n!] I_{2n} \times (\hbar \omega_m / kT)^{2n}\}$  (4), где  $I_k = \mu_k / \omega_m^k$ ,  $\mu_k = 1/3N \sum_j \omega_j^k$ ,  $\omega_m$  — максим. частота,  $B_n$  — числа Бернулли. Для  $\theta'$  получено следующее выражение:

$$\theta' = \frac{\hbar}{k} \sqrt{\frac{5\mu_2}{3} \left(1 - \frac{1}{2} f\right) \left[1 - \frac{1}{40} \left(\frac{\hbar \omega_m}{kT}\right)^2 \frac{2(f-1)}{f-2} \times \left\{I_4 - \frac{25}{21} \frac{(f-2)^2}{4(f-1)} I_2^2\right\} / I_2 + \dots\right]} \quad (5)$$

Сопоставление ф-л (3) и (4) дает для  $\theta$ :

$$\theta = \frac{\hbar}{k} \times$$

$$\times \sqrt{\frac{5\mu_2}{3} \left\{1 - \frac{1}{40} \left(\frac{\hbar \omega_m}{kT}\right)^2 \frac{2(f-1)}{f-2} \left(I_4 - \frac{25}{21} I_2^2\right) / I_2 + \dots\right\}} \quad (6)$$

При малых  $f$  величины  $\theta$  и  $\theta'$  связаны соотношением  $\theta' \approx \theta (1 - 1/4 f)$ . Это означает, что, хотя согласно ф-лам (5) и (6) параметры  $\theta'$  и  $\theta$  мало отличаются друг от друга, простая дебаевская ф-ла неприменима для ангармонич. кристалла. К. Родионов

7430. Некоторые колебательные свойства твердого гелия. Хутон (Some vibrational properties of solid helium. Hooton D. J.), Philos. Mag., 1955, 46, № 376, 485—498 (англ.)

Развитый автором (см. пред. реф.) метод учета ангармоничности колебаний кристаллич. решетки применен к объяснению опытных значений  $C_p$  и других свойств

твердого He (РЖХим, 1955, 11285). Обсуждена зависимость параметра  $f = 1 - \omega_j^{02} / \omega_j^2$  от объема (см. пред. реф.) и показано, что полученные выражения для  $C$  и энергии  $E$  являются функциями объема и параметра  $\alpha = \theta/T$ . Исследована зависимость параметра  $\theta$  и  $\theta'$  от  $T$  и показано, что эксперим. и теоретич. кривые зависимости  $C(T)$  хорошо совпадают по всей температурной области, за исключением  $T$ -ры вблизи точки плавления, или при очень низких  $T$ -рах. Сравнение опыта с теоретич. дебаевской кривой  $C^D(\theta')$  дает худшее согласие при более высоких  $T$ -рах и меньших объемах. Это объясняется тем, что наиболее важные в данном случае коротковолновые колебания решетки ангармоничны, и их действие не может быть описано одной только дебаевской ф-лой. Показано влияние ангармоничности на величину нулевой энергии  $E_0$  твердого He и проведено сравнение с эмпирическим ее значением (РЖХим, 1955, 11285). Известным методом (см. пред. ссылку) вычислен потенциал решетки  $U_0$ . Проведено сравнение хода потенциала  $U_0$ , полученного с помощью приближения Ленард—Джонса, в зависимости от объема, с потенциалами, найденными путем вычисления  $E_0$  из ангармонич. теории и из эмпирич. значения  $E_0 = 9/8 R\theta'$ . Показано, что эти потенциалы заметно согласуются друг с другом, однако минимум кривой  $U_0(V)$ , полученной из ангармонич. теории, расположен на 15% ниже минимума кривой  $U_0(V)$ , полученной с помощью приближения Ленард—Джонса. К. Родионов

7431. Теплоемкость слоистых кристаллов. Ньюэлл (Specific heat of lamellar crystals. Newell Cord on F.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 12, 2431—2438 (англ.)  
На основе модели колебаний решетки Борна—Кармана качественно рассмотрен вопрос о теплоемкости слоистых кристаллов при низких  $T$ -рах. Показано, что  $T^2$ -закон не следует из одного лишь факта слоистости структуры, а покоится на ряде неявных добавочных предположений о специфич. свойствах молекулярных сил, справедливость которых не очевидна. Рассмотрены возможные типы колебаний молекул как в плоскости слоя, так и перпендикулярно к ней, связанные с центральными силами между слоями, нецентральными силами внутри слоя и валентными силами. Сделан вывод, что при самых низких  $T$ -рах должен иметь место  $T^3$ -закон, который при повышении  $T$ -ры (для графита в области  $10^\circ$ ) постепенно переходит в  $T^2$ -закон, а затем и в  $T$ -закон. Обсуждены имеющиеся эксперим. данные о теплоемкости графита, BN и других слоистых кристаллов, которые качественно подтверждают этот вывод. В. Урбах

7432. Формулы теплоемкостей окислов азота для широкого интервала температур. Лукомский Ю. Я., Годиев Н. П., Тр. Ивановск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 5, 43—45

Для вычисления в широком интервале  $T$ -р теплоемкостей  $\text{NO}$  (I),  $\text{N}_2\text{O}$  (II) и  $\text{NO}_2$  (III) получены на основании спектроскопич. данных ф-лы вида  $C_p = C_{p_0} + \Sigma \varphi(v/T) + aT + bT^2$ , где  $v$  — частота колебаний, а  $\varphi$  — функция Эйнштейна для одной степени свободы. Два последних слагаемых учитывают поправку на ангармоничность и другие отступления от модели твердого ротатора и гармонического вибратора. Для I  $C_{p_0} = 7/2 R$ ,  $v = 1892$  (1),  $a = 0,68 \cdot 10^{-4}$ ,  $b = 0$ ; для II  $C_{p_0} = 7/2 R$ ,  $v_1 = 1289$  (1),  $v_2 = 593$  (2),  $v_3 = 2238$  (1),  $a = 0,185 \cdot 10^{-4}$ ,  $b = 0,975 \cdot 10^{-7}$ ; для III  $C_{p_0} = 4R$ ,  $v_1 = 1319$  (1),  $v_2 = 749$  (1),  $v_3 = 1621$  (1),  $a = 0,7 \cdot 10^{-4}$ ,  $b = 0$  (частоты выражены в  $\text{см}^{-1}$ , цифра в скобках означает степень вырождения). Коэфф.  $a$  и  $b$  для I и II вычислены по способу наименьших квадратов по точным значениям теплоемкостей; коэфф.  $a$  для III вычислен по



приближенным значениям коэфф. агармоничности, найденным по аналогии с другими молекулами. Для I максим. отклонение 0,5% (интервал 300—5000° K), для II — 0,2% (300—1500° K). Полученные ф-лы значительно точнее обычных ф-л типа степенного ряда. И. Годнев

**7433. Молярные теплоемкости газов из выражений переноса тепла.** Шериф (The molecular heats of gases from the aspects of heat transfer. Sheriff I. I.), Nuovo cimento, 1956, 3, № 1, 6—11 (англ.; рез. итал.)

Видоизмененным методом горячей проволоки определены молярные теплоемкости ряда газов. Особенностью метода является использование малых кол-ва газа и возможность определения теплопроводности и коэффициентов accommodation одной простой операцией. Сделаны поправки на радиацию и на градиент т-ры по толщине стенки. Произведены измерения при обычных давлениях, когда средний свободный пробег газовых молекул мал по сравнению с размерами системы горячей проволоки, и при малых давлениях (порядка  $10^{-3}$  мм рт. ст.), когда средний свободный пробег сравним с размерами аппаратуры. Результаты, полученные для одноатомных газов, хорошо согласуются с классич. величиной  $\frac{5}{2}R$ ; теплоемкость двухатомных газов приближается к  $\frac{5}{2}R$  при обычных т-рах. Из эксперим. данных рассчитаны коэфф. accommodation для  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ , He, Ne и Ar. Ю. Третьяков

**7434. О двух способах определения  $c_p/c_v$ .** Андрессен, Урбан (Über zwei Verfahren zur Bestimmung von  $c_p/c_v$ . Andresen Ernst-Günther, Urban Helmut), Feinwerktechnik, 1955, 59, № 9, 318—322 (нем.)

Обсуждается метод (Richardt E., Phys. Z., 1929, 30, 58) определения  $c_p/c_v = \kappa$  газов путем измерения периода  $T$  колебаний маленького шарика диаметром  $d \approx 16$  мм, брошенного в длинную ( $\sim 60$  см) трубку с таким же внутренним диаметром  $d$ , вставленную вертикально в пробку, закрывающую боковой ( $\sim 10$  л) сосуд с исследуемым газом. Показано, что уточненный расчет с учетом негармоничности колебаний (из-за изменения объема и давления в системе при колебаниях) не может исправить заниженных результатов, которые дает этот метод. Предлагается видоизменение этого метода, при котором отмечается нижнее положение шарика при первом колебании (т. е. двойная амплитуда  $x_2$ ), поэтому авторы называют этот метод  $x_2$ -методом в отличие от первоначального  $T$ -метода (Рюхардта). По  $x_2$ -методу  $\kappa = 2V_0P/p_0q^2x_2$ , где  $V_0$  и  $p_0$  — объем и давление в системе при верхнем (начальном) положении шарика (вверху трубки),  $P$  — вес шарика,  $q$  — поперечное сечение трубки. Описан прибор и методика измерений. Точность результатов ограничена из-за трения шарика о стенки трубки и просачивания газа в этом зазоре. В  $T$ -методе погрешность оценивается в 0,26%, в  $x_2$ -методе в 0,18%. Произведены определения  $\kappa$  для воздуха (при  $\sim 20^\circ$ ) по обоим методам; получены результаты: по  $T$ -методу  $1,4005 \pm 0,00096$ , по  $x_2$ -методу  $1,39 \pm 0,0012$ . В. Урбах

**7435. Теплоемкость и энтропия газообразного дифенила, вычисленные из спектроскопических данных.** Тревиссо (Calore specifico ed entropia del difenile gassoso da dati spettroscopici. Trevisso Carlo), Ann. chimica, 1955, 45, № 11, 943—959 (итал.)

На основании литературных данных по спектру газообразного дифенила и полуэмпирич. ф-л вычислены значения теплоемкости газообразного дифенила для т-р 273—1073° K ( $C_p(273^\circ) = 38,363$  кал/моль) и энтропии для т-р 673—1073° K,  $S_{673}^0 = 142,148$  энтр. ед.

Б. Анвар

**7436. Низкотемпературная теплоемкость и энтропия  $MnBr_2 \cdot 4H_2O$ .** Кападинс, Хартманс (The low temperature specific heat and entropy of  $MnBr_2 \cdot 4H_2O$ . Kapadnis D. G., Hartmans R.), Physica, 1956, 22, № 3, 181—188 (англ.)

Определен температурный ход теплоемкости поликристаллич.  $MnBr_2 \cdot 4H_2O$  при 1,1—4,4° K и 11,5—20,3° K. В гелиевой области кривая имеет резко выраженный  $\lambda$ -образный вид (максим. значение 48 дж/моль град при 2,126° K); для уточнения положения максимума были выполнены спец. измерения, давшие значение  $2,136 \pm 0,003^\circ$  K. Наличие этой аномалии отражает обнаруженное ранее (РЖХим, 1955, 36796) антиферромагнитное превращение  $MnBr_2 \cdot 4H_2O$ . Вид кривой указывает на наличие ближнего порядка непосредственно выше точки перехода, с чем связано отступление от закона Кюри—Вейсса. Сделана попытка разделить теплоемкость решетки и магнитную теплоемкость (выше точки перехода); для первой принят закон  $aT^3$ , при котором  $a = (9,36 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$ ; для второй — закон  $b/T^2$ , где  $b = 20,5 \pm 0,3$ . В интервале 1—1,5° K эксперим. точки описываются ур-нием  $c = (4,57 \pm 0,06) T^{(2,30 \pm 0,01)}$  при этих т-рах и вообще ниже точки перехода) теплоемкостью решетки можно пренебречь. По результатам измерений вычислено изменение энтропии во всем изученном интервале т-р ( $14,90 \pm 0,18$  энтр. ед.), причем  $\sim 80\%$  этого изменения приходится на т-ры до точки превращения. В. Урбах

**7437. Теплоемкости трех видов парамагнитных квасцов при низких температурах.** Кападинс (Heat capacities of three paramagnetic alums at low temperatures. Kapadnis D. G.), Physica, 1956, 22, № 3, 159—171 (англ.)

Измерена теплоемкость  $c_p$  поликристаллич. образцов хромокальциевых, железозамониевых и хромометиламмониевых квасцов. В гелиевой области полученные значения ( $c$  которыми удовлетворительно согласуются данные других авторов) хорошо описываются ур-нием  $c_p = aT^3 + b/T^2$ , где первый член представляет теплоемкость решетки, а второй — магнитную (спиновую) теплоемкость; для изученных квасцов соответственно  $a \cdot 10^9 = 4,11, 3,52, 3,91$  и  $b = 0,135, 0,112, 0,162$  ( $c_p$  в дж/моль град). Данные для водородных т-р представлены только графически. Из найденных значений  $a$  вычислены дебаевские т-ры  $\theta = 77,9, 82,3$  и  $79,2^\circ$  K. Магнитную (спиновую) теплоемкость автор считает обусловленной двумя эффектами — расщеплением Штарка и магнитным дипольным (спин-спиновым) взаимодействием (вкладом, связанным со сверхтонкой структурой, пренебрегается), так что  $b/R = 8^2/4 + 2,40 \tau^2$ ; если принять для параметра дипольного взаимодействия  $\tau$  теоретич. значения 0,0204, 0,0472 и 0,0189° K, то для параметра расщепления  $\delta$  получается 0,247, 0,192 и 0,273° K. Обсуждаются обнаруженные небольшие отступления от закона Дебая.

В. Урбах

**7438. Об энтропии смешения жидких растворов.** Энглерт-Чуоле (On the entropy of mixing of liquid solutions. Englert-Chwoles A.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 6, 1168—1169 (англ.)

Отмечается, что избыточную энтропию ( $S_e$ ) многих бинарных смесей многоатомных неполярных молекул с приблизительно центральным силовым полем главным образом обуславливают: 1. Эффект изменения упорядоченности. Он дает отрицательную и практически незначительную  $S_e$  (Salzburg Z. W., Kirkwood J. G., J. Chem. Phys., 1952, 20, 1538; РЖХим, 1954, 25025). 2. Изменение ротационной (или ориентационной) функции распределения при смешении. Доля этого эффекта в  $TS_e$  и в избыточной свободной энергии ( $g_e$ ) одинакова по порядку величины и знаку (РЖХим, 1955, 3474). 3. Эффект

изменения движения молекул около их равновесного положения. Соответствующая часть  $S_e$  главным образом связана с изменением объема при сдвиге (РЖХим, 1955, 3480, 45547). Расчет  $S_e$ , исходя из ячеичной модели, приводит к следующему результату, если принять, что  $\epsilon_{AB} = \epsilon_{AA}\epsilon_{BB}$  и  $r_{AB} = (r_{AA} + r_{BB})/2$ , где  $\epsilon_{ij}$  и  $r_{ij}$  — координаты минимума кривой, описывающей взаимодействие молекул  $i$  и  $j$ , как функцию расстояния между ними. Для  $p$ -ра, состоящего из молекул одинакового вида ( $r_{AA} = r_{BB}$ , но  $\epsilon_{AA} \neq \epsilon_{BB}$ ),  $TS_e$  имеет знак противоположный  $g_e$ , а по абс. величине составляет от 10 до 50% от  $g_e$ . Для  $p$ -ра, состоящего из молекул различных видов ( $r_{AA} \neq r_{BB}$  и  $\epsilon_{AA} \neq \epsilon_{BB}$ ) с достаточной большой разницей в диаметрах, когда  $|(r_{BB} - r_{AA})/r_{AA}| > 1/2 |(\epsilon_{BB} - \epsilon_{AA})/\epsilon_{AA}|$ , как избыточный объем, так и  $S_e$  становятся положительными. Эти заключения подтверждены табулированными эксперим. данными для систем:  $CCl_4 + C(CH_3)_4$ ;  $CCl_4 + SiCl_4$ ;  $CCl_4 + C_6H_6$ ;  $C_6H_6 + C_6H_{12}$ ;  $CCl_4 + C_6H_{12}$ . И. Рабинович

**7439. Термодинамические свойства системы: изобутан-третичный бутиловый спирт.** Тафт, Р. (Thermodynamic properties for the system isobutane-*tert*-butyl alcohol. Taft Robert W., Riesz Peter J. J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 4, 902—904 (англ.))

В интервале  $t$ -р 50—70° авторы измерили величины констант равновесия ( $K$ )  $p$ -ции: изобутилен (газ) +  $H_2O$  (жидк.) = *трет*-бутиловый спирт (жидк.). Жидкая фаза реакционной смеси содержала 0,0973 моль/л хлорной  $K$ -ты и от 0,1 до 0,2 моль/л *трет*-бутилового спирта. Для измерений была применена аппаратура и методика, описанные ранее (РЖХим, 1956, 46412; Taft R. W. и др. J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 3792; 1952, 74, 4735) и обычно применяемые для изучения скорости  $p$ -ции гидратации олефинов и дегидратации карбинолов.  $K = C_a^0/P_0^0$ , где  $C_a^0$  — равновесная конц-ия карбинола в моль- $l^{-1}$  и  $P_0^0$  — равновесное парц. давление олефина в атм. Зависимость  $K$  от  $1/T$  в пределах точности измерения линейна. Вычислены изменения энтропии и энтальпии системы (для интервала 50—70°)  $\Delta H_p = -15,76 \pm 0,12$  ккал моль $^{-1}$  и  $\Delta S_p = -45,3 \pm 0,3$  энтр. ед. Для 60 и 70° вычислена скорость дегидратации *трет*-бутилового спирта. Пользуясь своими результатами и литературными данными, авторы вычислили изменение свободной энергии и энтальпии исследованной системы в стандартных условиях  $\Delta F_{298}^0 = -1,3$  ккал моль $^{-1}$ ,  $\Delta H_{298}^0 = -12,6$  ккал моль $^{-1}$ . С. Бык

**7440. Равновесие в системе диметилмалеиновая кислота — диметилмалеиновый ангидрид.** Коскикаллио (The dimethylmaleic acid — dimethylmaleic anhydride equilibrium. Koskikallio Jouko, Suomen kem., 1956, 29, № 2, B5 — B7 (англ.))

Исследовано равновесие диметилмалеиновая  $K$ -та — диметилмалеиновый ангидрид в водн.  $p$ -рах при 0, 20, 40 и 60°. Показано, что константа равновесия  $K = C(анг.) / C(к-ты)$  растет с повышением  $t$ -ры и увеличением конц-ии ацетона в водн.  $p$ -ре. Установлено, что при  $t^\circ = const$  величина  $C(анг.) / C(вода) / C(к-ты)$  остается постоянной для различных водно-ацетоновых смесей. С. Бык

**7441. К термодинамической характеристике карбонатов и оксидов кальция и магния.** Гинзбург Д. М., Баранова Р. И., Тр. Всес. ин-та содовой пром-сти, 1955, 8, 103—108

Критически рассмотрены литературные данные о величине тепловых эффектов  $p$ -ций термич. разложения  $CaCO_3$  и  $MgCO_3$ . Сведены в таблицу наиболее достоверные значения  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta Z^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  и  $S^\circ$  для  $CaCO_3$ ,  $CaO$ ,  $MgCO_3$  и  $MgO$ . Н. Залекер

**7442. Изобарно-изотермические потенциалы образования гидроксоионов и труднорастворимых гидроксидов.** Аксельруд Н. В., Ж. физ. химии, 1955, 29, № 12, 2204—2208

Показана возможность расчета стандартных изобарных потенциалов  $\Delta Z$  образования гидроксоионов из измерений  $pH$   $p$ -ров гидроксосолей, находящихся в равновесии с твердой фазой гидроксида данного металла, и приведены результаты вычисления  $\Delta Z$  образования 6 гидроксоионов и 45 труднорастворимых гидроксидов. Г. Бабкин

**7443. Теплота растворения борогидрида натрия и энтропия иона борогидрида.** Ганн, Грин (The heat of solution of sodium borohydride and the entropy of borohydride ion. Gunn Stuart R., Green Le Roy G., J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 23, 6197—6198 (англ.))

Определена теплота растворения в воде борогидрида натрия и вычислены теплота образования и энтропия иона борогидрида. Найдено для образования  $p$ -ра  $NaBH_4$  (тв.) +  $350H_2O = NaBH_4 \cdot 350H_2O$  ( $p$ -р)  $\Delta H = -709 \pm 5$  ккал. Для  $p$ -ции  $NaBH_4$  (тв.) =  $Na^+ + BH_4^-$  +  $\Delta H_{298}^0 = -776$  ккал; вычислена величина энтропии иона  $BH_4^-$  26,3 энтр. ед., что согласуется со значением, полученным ранее (РЖХим, 1956, 28443). С. Бык

**7444. Теплота сгорания самария.** Хьюбер, Маттьюс, Холли (The heat of combustion of samarium. Huber Elmer J., Jr., Matthews Clayton O., Holley Charles E., Jr., J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 24, 6493—6494 (англ.))

Тщательно взвешенный образец  $Sm$  (92,98%) сжигался на платиновой подставке в калориметрич. бомбе при начальной  $t$ -ре 25° и давлении  $O_2$  (99,5%) 25 атм. Аппаратура описана ранее (Holley C. E., Jr., Huber E. J., Jr., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 5577). Дебелграммы показали только линии  $Sm$  в ромбоэдрич. системе. Металлография, исследование установили наличие в образце  $SmH_2$  (4,8 об.%),  $Sm_2O_3$  (0,02 об.%) и  $SmC_2$ , что соответствует содержанию  $H$ ,  $O$  и  $C$  несколько меньшему, чем определено хим. анализом. Горение продолжалось 1,5 часа. Приведены данные для 8 экспериментов при разных навесках  $Sm$ . Расчеты с учетом влияния примесей дали энергию окисления  $6020,0 \pm 6,6$  дж/г. Теплота образования полутораоксида ( $B$ -типа) из элементов равна  $-433,89 \pm 0,48$  ккал/моль. Хим. исследование продуктов окисления показало отсутствие  $O_2$ , кроме содержащегося в  $Sm_2O_3$ . Рентгенографический анализ дал только линии  $B$ -типа  $Sm_2O_3$ . Л. Васильев

**7445. Теплоты сгорания жидких  $n$ -гексадекана, 1-гексадекена,  $n$ -децилбензола,  $n$ -децилциклогексана,  $n$ -децилциклопентана и изменение теплоты сгорания с изменением длины цепи.** Фрейзер, Прозен (Heats of combustion of liquid  $n$ -hexadecane, 1-hexadecene,  $n$ -decylbenzene,  $n$ -decylcyclohexane,  $n$ -decylcyclopentane, and the variation of heat of combustion with chain length. Fraser Frances Marion, Prosen Edward J., J. Res. Nat. Bur. Standards, 1955, 55, № 6, 329—333 (англ.))

Сжиганием образцов в калориметрич. бомбе при 28° в атмосфере  $O_2$  определены теплоты сгорания жидких  $n$ -гексадекана (I), 1-гексадекена (II),  $n$ -децилбензола (III),  $n$ -децилциклогексана (IV) и  $n$ -децилциклопентана (V). Тепловой эквивалент калориметрич. системы установлен при помощи стандартной бензойной  $K$ -ты;





соединяющий дистилляцию с эбуллиометрич. измерениями. Метод основывается на четырех, независимых друг от друга эбуллиометрич. измерениях четырех отрезков изобар т-р кипения. Во всех этих измерениях исходной жидкостью является главная фракция, полученная фракционированной перегонкой смеси компонентов, образующих седловой азеотроп. Состав седлового азеотропа определяется графич. интерполяцией. В качестве примера приведены результаты исследования системы уксусная к-та — пиридин — н-декан. См. также РЖХим, 1954, 28555.

С. Бык  
7454. Серии двухкомпонентных положительных азеотропов. Малесинский В., Бюл. Польск. АН, Отд. 3, 1955, 3, № 11, 599—603

На основании введенного Свентославским понятия азеотропного предела Z компонента A по отношению к серии (H) гомологов, их изомеров и химически родственных в-в автором выведены следующие зависимости:  $\delta_A = Z_d x_H^2$ ;  $x_A = 1/2 + \Delta_{H_i}/Z$ ;  $\Delta_A = 1/2 Z + \sqrt{2Z} \sqrt{\delta_A}$ , где  $\Delta_A = T_A - T_{H_i}$ ,  $\delta_A = T_A - T_{AZ}$  и  $\Delta_{H_i} = T_{H_i} - T_A$ , причем  $T_A$  и  $T_{H_i}$  — т-ры кипения чистых компонентов,  $T_{AZ}$  — т-ра кипения двухкомпонентной азеотропной смеси,  $x_A$  и  $x_{H_i}$  — молярные доли компонентов этой смеси.

С. Бык  
7455. Быстрый метод определения координат азеотропной точки. Кайзер (Méthode de détermination rapide des coordonnées du point azéotropique. Kaiser Louis, C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 1, 132—134 (франц.))

Предложен графич. метод определения координат азеотропной точки, основанный на эксперим. данных равновесного состава смеси и соответствующей равновесной т-ры для 3—4 точек (которые могут располагаться вдали от азеотропной точки). Результаты хорошо совпадают с определением азеотропной точки по методу изобар. Метод применен для уточнения координат азеотропной точки системы вода — пиридин.

Ю. Третьяков

7456. Равновесие фаз жидкость — пар в растворах кислорода и азота при давлениях ниже одной атмосферы. Армстронг, Голдстейн, Роберте (Liquid-vapor phase equilibrium in solutions of oxygen and nitrogen at pressures below one atmosphere. Armstrong George T., Goldstein Jack M., Roberts D. Ellis), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1955, 55, № 5, 265—277 (англ.)

Описан криостат и сосуд для наблюдения равновесия между жидкой и паровой фазами р-ров в-в с низкими точками кипения методом циркуляции, а также вспомогательная аппаратура. Состав обеих фаз и общее давление пара р-ров кислорода (I) и азота (II) измерены вдоль изотерм 77,5, 70 и 65° К. Коэфф. активности  $\gamma$  обеих в-в удовлетворяют ур-ниям:  $(RT/V_I) \ln \gamma_I = A_{12} \varphi_{II}^2 (RT/V_{II}) \ln \gamma_{II} = A_{12} \varphi_{II}^2$ , где  $\varphi$  — объемная доля в р-ре, а  $A_{12}$  имеет значения (в кал/см<sup>3</sup>): 1,22 при 77,5°, 1,38 при 70° и 1,47 при 65° К. Отклонения р-ра от идеального много меньше, чем это должно быть для регулярных р-ров, в которых энергия взаимодействия между различными молекулами следует закону среднего геометрического. Полученные данные не совсем согласуются с предположением об аддитивности молярных объемов в р-ре.

В. Урбах  
7457. Двойные смеси жидкостей. III. Термодинамические функции систем этиловый спирт с хлорбензолом, бромбензолом и толуолом при 25°. Шульце (Binäre Flüssigkeitssysteme. III. Thermodynamische Funktionen der Systeme Äthylalkohol-Chlorbenzol,

-Brombenzol-Toluol bei 25°C. Schulze Werner, Z. phys. Chem. (DFR), 1956, 6, № 5-6, 315—326 (нем.))

В специальном тензиметре измерено общее давление пара по всей области конц-ий для систем  $C_6H_5OH$  (I) —  $C_6H_5Cl$  и I —  $C_6H_5Br$  при 25 и 30,02°. Данные приведены в виде таблиц и графиков. Из этих данных и эксперим. величин теплот смешения вычислены значения избыточной энтальпии  $\Delta G^E$  и избыточной энтропии  $\Delta S^E$  при 25°. Для системы I —  $C_6H_5CH_3$  аналогичные расчеты проведены по опубликованным данным (Kretschmer C. B., Wiebe R., J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 1793). Парц. давления вычислены интегрированием ур-ния Гиббса — Дюгема. Для проверки найденных активностей применен метод Редлиха и Кистера (Redlich O., Kister A. T., Ind. Engng Chem., 1948, 40, 345), усовершенствованный автором. Вычислены парц. молярные величины компонентов  $\Delta H/T x_A x_B$ ,  $\Delta G^E/T x_A x_B$ ,  $\Delta S^E/x_A x_B$ , приведенные в виде графиков и таблиц предельных значений для бесконечно разб. р-ров. Найдено, что предельные значения  $\Delta S^E/x_A x_B$  для I положительны и растут в ряду р-рителей хлорбензол, бромбензол, толуол. Часть II см. Z. physik Chem., 1951, 198, 314.

Б. Авааер

7458. Давление пара ассоциированных растворов.

Системы, образованные некоторыми фенолами с четыреххлористым углеродом. Брюссель, Бонно (Pressions de vapeur des solutions associées. Systèmes formés par quelques phénols avec le tétrachlorure de carbone. Brusset Henry, Bono David), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 1, 130—132 (франц.)

Измерены давления насыщ. паров двойных систем, образованных  $CCl_4$  с фенолом, орто-, мета- и пара-крезолами, для разных конц-ий при  $20 \pm 0,01^\circ$ . Из полученных данных вычислены (по ур-нию Дюгема — Маргулеса) коэфф. активности компонентов.

В. Урбах

7459. Гипотеза о критическом состоянии. Дранен (Een hypothese betreffende de kritieke toestand. Dranen J. van), Chem. weekbl., 1955, 51, № 43, 767—772 (голл.)

Излагается ранее сформулированная гипотеза (J. Chem. Phys., 1952, 20, 1175; РЖХим, 1954, 16002; 30295; 30296), заключающаяся в том, что критич. точка определяется равенством кинетич. и потенциальной энергий. Обсуждается, в какой мере эксперим. результаты согласуются с этой гипотезой. Затем гипотеза применяется к заторможенному вращению молекул в жидком состоянии, к ур-нию состояния и к кривой давления пара. Наконец, коротко рассматривается возможность доказательства этой гипотезы.

В. Соколов

7460. Изменение температуры плавления твердого аммиака при высоких давлениях. Верещагин Л. Ф., Воронов Ф. Ф., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 2, 329—333

Описана установка для определения кривых плавления под давлением методом закупорки капилляра. Определена зависимость т-ры плавления T (пл.) аммиака от давления p в интервале 733—2912 атм. Эксперим. данные с точностью 2% представлены ур-нием Симона — Гладделя  $\lg(p + 5000) = 4,394464 \lg T(\text{пл.}) - 6,366381$  и ур-нием  $p = 16290,0 + 310,22 T(\text{пл.}) + 1,33044 T^2$  (пл.), хорошо передающим кривую плавления в интервале 300—3000 атм.

В. Урбах

7461. Точка плавления четыреххлористого углерода. Данлоп (Melting point of carbon tetrachloride. Dunlop A. K.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 7, 2016 (англ.)

Точка плавления  $CCl_4$  (99,98 мол.%, точка кипения 76,8°) найдена равной  $-22,75 \pm 0,03^\circ$ , что несколько

выше сообщаемой другими авторами (от  $-22,79^\circ$  до  $-22,96^\circ$ ).

**7462.** Термодинамическое исследование превращений четырехбромистого углерода и хлористого аммония.

Маршалл, Стейвли, Харт (A thermodynamic investigation of the transitions in carbon tetrabromide and ammonium chloride. Marshall J. G., Staveley L. A. K., Hart K. R.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 1, 19—31 (англ.)

Для измерения изменений объема разработан пьезометр для давлений до 50 атм и т-р от  $-60^\circ$ . Измерена сжимаемость воды и толуола ( $I$ )  $k_T = -(1/V)(\partial V/\partial p)$  при 1 атм и  $0^\circ$ , в атм $^{-1}$ .  $10^6$ :  $H_2O$  51,1;  $I$  79,4;  $CBr_4$  24,5;  $NH_4Cl$  6,4. Уд. объем  $I$  от  $-60$  до  $0^\circ$  выражается уравнением  $V_t = 1,13110 + 1,1804 \cdot 10^{-3} t + 1,25 \cdot 10^{-6} t^2 + 2,71 \cdot 10^{-9} t^3$ . Коэфф. расширения  $\alpha \cdot 10^4$ :  $I$  10,36 ( $0^\circ$ );  $CBr_4$  4,25 ( $16,50^\circ$ )—5,84 ( $62,43^\circ$ );  $NH_4Cl$  1,60 ( $0^\circ$ );  $\alpha$  для  $NH_4Cl$  проходит через максимум вблизи точки  $\lambda$  ( $-30,6^\circ$ ). Уд. объем  $CBR_4$  0,28354 ( $0^\circ$ );  $NH_4Cl$  0,6586 ( $0,34^\circ$ ). Измерена молярная теплоемкость  $CBR_4$  для т-р от 22,63 до  $83,82^\circ$ . Т-ра превращения  $CBR_4$  46,87°, теплота превращения 1594,5 кал/моль. Для  $NH_4Cl$  приведены величины  $C_p$ :  $0^\circ$  19,35 кал/моль град;  $25^\circ$ , 20,35 кал/моль град.

Вычислены значения доли теплоемкости, обусловленной внутренним вращением и колебаниями решетки, обсуждено изменение теплоемкости при превращениях. Б. Анвар

**7463.** Дилатометрический анализ чистого Fe. Лер

(Sur le comportement dilatométrique du fer pur. Lehr Pierre), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 5, 632—635 (франц.)

С помощью дифференциального дилатометра Шевенара определялся коэфф. термич. расширения Fe высокой степени чистоты, Fe-армко, очищ. нагреванием в  $H_2$  при  $950^\circ$  и Fe-армко промышленной чистоты, до т-ры  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращения. Коэфф. термич. расширения у всех образцов достиг максим. значения при  $500^\circ$ , затем уменьшался (до  $760^\circ$ , точка Кюри) и снова возрастал (до т-ры  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращения). Чем чище Fe, тем отчетливее отмечается на дилатометрич. кривых начало и конец превращения. Гистерезис не исчезает при очень низких скоростях превращения. Превращение  $\alpha \rightarrow \gamma$  сопровождается заметной пластич. деформацией.

Н. Груздева

**7464.** Рентгенографическое исследование связи между строением органических веществ в твердом и жидком состоянии и склонностью их к переохлаждению. Левашевич М. А., Подосинников Н. Н., Варивода Н. X., Тр. Днепропетр. хим.-технол. ин-та, 1955, вып. 4, 84—89

Рентгенографически исследованы в переохлажденном и кристаллич. состояниях тимол (I), нафталимин (II), пиперин (III), кодеин (IV), глюкоза (V) и пиперонал (VI). Найдено, что I, II и VI хорошо поддаются переохлаждению; при этом у них наблюдается некоторая молекулярная упорядоченность, но значительно нарушается взаимная координация молекул, что обуславливает степень их переохлаждаемости. III, IV и V переохлаждаются до стеклообразного состояния, что также сопровождается значительными структурными изменениями.

А. Золотаревский

**7465.** Обмен ионов серебра между бромистым серебром и раствором бромиста щелочного металла, насыщенным серебром. Вене, Пурадье (Echanges des ions argent entre du bromure d'argent et une solution de bromure alcalin saturée en argent. Venet A. M., mlle, Pouradier J.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, 52, № 11-12, 779—783 (франц.)

Пользуясь радиоактивным  $Ag^{110}$ , автор изучил обмен ионами Ag между  $AgBr$ , в виде суспензии, и р-ром, содержащим бромосеребряные комплексы. Измерена

скорость обмена ионов Ag при конц-ии  $KBr$  0,001—1 н., конц-ии Ag  $10^{-3}$ — $10^{-5}$  н. и изучено влияние изменения т-ры от 40 до  $70^\circ$ . Скорость обмена определяется главным образом скоростью перехода на поверхности кристалл — р-р. Результаты даны только в виде графиков.

Б. Анвар

**7466.** Ядра сублимации. Мессоп (Sublimation nuclei. Messop S. C.), Proc. Phys. Soc., 1956, B69, № 2, 161—164 (англ.)

Подробно изучено обнаруженное ранее (Fournier d'Albe E. M., Quart. J. Roy. Meteorol. Soc., 1949, 75, 1) явление образования кристаллов льда в конденсационной камере не при замерзании переохлажд. капель воды (как обычно), а при сублимации пара с частицей  $CdJ_2$ . Найдено, что этот механизм возникновения кристаллов льда действует заметным образом при т-рах  $< -24^\circ$ , причем небольшие расширения камеры (меньшие, чем это требуется для образования новых капель воды) приводят к резкому увеличению числа «сублимационных ядер». Кристаллы льда не образуются даже при сильном расширении, если камера была нагрета (с последующим охлаждением) более чем до  $-10^\circ$ ; охлаждение  $< -24^\circ$  восстанавливает эффект. Найдено также, что аналогичными в этом отношении с  $CdJ_2$  свойствами обладают только 3 из исследованных более чем 50 в-в:  $CaCO_3$  (исландский шпат),  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  (гипс) и натриевая бентонитная глина; верхние границы т-ры равны соответственно  $-3,7$ ,  $-5,3$  и  $-6,5^\circ$ . Предложено качеств. объяснение этого явления, согласно которому во впадинах поверхности частиц данных в-в образуются зародыши льда; при этом играют роль поверхностные свойства этих в-в, а не структура их кристаллич. решетки ( $AgJ$  и  $PbJ_2$ , имеющие более близкие к  $H_2O$  решетки, а также осаждаемый  $CaCO_3$  не дают такого эффекта).

В. Урбах

**7467.** Теоретическое рассмотрение эффекта Меландера. Мухерджи (Theoretical considerations of Melander effect. Mukherjee A. K.), Indian. J. Meteorol. and Geophys., 1955, 6, № 2, 210 (англ.)

Рассчитаны энергии активации следующих процессов: 1) перевода  $Na^+$  и  $Cl^-$ , содержащихся в 1 г  $NaCl$ , из р-ра в газообразное состояние ( $3,62 \cdot 10^3$  кал), 2) соединения этих ионов в молекулы ( $1,49 \cdot 10^3$  кал), 3) ассоциации молекул в твердый  $NaCl$  ( $1,19 \cdot 10^3$  кал). Полученные значения подтверждают высказанное ранее (Lodge, McDonald, Baer, J. Meteorol., 1951, 11, 318) заключение, что образование ядер конденсации из морских солей не может представлять интереса для метеорологии.

М. Жихарев

**7468.** Третье Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу. Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 1, 132—134

**7469.** Изучение гетерогенных состояний многокомпонентных систем. Мерцлин Р. В., Науч. ежегодник за 1954 г. Саратовск. ун-та. Саратов, 1955, 548—551

Обзор работ автора с сотрудниками. В. Посыпайко

**7470.** О неинвариантом равновесии трех жидких фаз в двухкомпонентных конденсированных системах. Сообщение I. Расселение в системах бромаль-вода и бутылхлораль-вода. Журавлев Е. Ф., Уч. зап. Молотовск. ун-та, 1955, 9, № 4, 113—122

Рассмотрены условия, при которых возможно неинвариантное сосуществование трех жидких фаз в двухкомпонентной системе. Указаны два типа диаграмм состояния таких систем — с двумя верхними и с двумя нижними критич. точками; подробно разбирается второй случай. Для его осуществления необходимо, чтобы в системе имело место хим. взаимодействие компонентов, приводящее к образованию хотя бы одного хим. соединения; последнее должно иметь экзотермич. характер и подвергаться термич. диссоциации в жид-

1 п.,  
ма-  
лет-  
пер-  
виде  
ваер  
има-  
1956,

nier  
5, 1)

иса-  
ка-  
ча-  
ния

-рах  
ель-  
ель-  
бли-  
даже

рета  
10°;  
дено  
CdI<sub>2</sub>  
более  
H<sub>2</sub>O  
ани-  
6,5°;  
со-  
стиц  
этом  
а не  
мее-  
сден-  
рбах  
ли-  
tions  
lian.  
англ.)  
ицес-  
aCl,  
(а) со-  
ас)  
каа),  
ра-  
318)

мор-  
ме-  
арев  
инко-  
хим.

ком-  
еже-  
1955,

айко  
дких  
исте-  
—  
Ф.,  
—122  
нов-  
вух-  
рам  
вумя  
ется  
димо,  
ствие  
ного  
мич.  
жид-

кой фазе; сами компоненты системы должны расслаиваться между собой при  $t$ -рах более высоких, чем  $t$ -ра, при которой хим. соединение устойчиво; хим. соединение должно быть близко к расщеплению с образующими его компонентами, причем это расщепление должно проявляться при нагревании отдельных  $p$ -ров, при котором протекает распад хим. соединения. На основе этого принципа подобраны объекты исследования: системы бромаль — вода и бутилхлораль — вода, которые изучены в широких интервалах конц-ий. Найдено, что в каждой из этих систем в определенном интервале  $t$ -р существуют две самостоятельные области расслоения с двумя нижними крит. точками — в первой системе 51° при 9 мол. % H<sub>2</sub>O и 111° (77 мол. % H<sub>2</sub>O), во второй 82,2° и 64°. Выше 112,5° в первой системе и 86° во второй, отвечающих неинвариантному равновесию трех жидких фаз (чистые компоненты и моногидрат), эти области гетерогенного состояния сливаются в единую область.

**7471.** Некоторые замечания о роли давления в термографических исследованиях. Капустинский А. Ф., Тр. 1-го совещания по термографии. Казань, 1953, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955, 182—184

На основе рассмотрения правила фаз в его полном и приближенном виде доказывается, что к системам, содержащим диссоциирующие соединения, упрощенное ур-ние неприменимо, так как в зависимости от парц. давления газа — продукта диссоциации в окружающей среде изменится  $t$ -ра разложения. Единственным вполне строгим с термодинамич. точки зрения методом является изучение взаимосвязи всех трех переменных ( $t$ -ры, давления, конц-ии) для любых систем с участием газовой фазы, которое может быть произведено на усовершенствованной автором (Тр. Всесоюз. науч.-исслед. ин-та минер. сырья, 1936, вып. 109) маностатно-пирометрической установке. Принципиальная сущность указанного метода — сочетание авторегистрирующего пирометра Курнакова и маностата.

О. Мечдлов-Петросян

**7472.** Термография кислородных соединений марганца. Роде Е. Я., Тр. 1-го совещания по термографии. Казань, 1953, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955, 219—238

Краткое изложение итогов проведенного автором исследования искусств. и природных окислов и гидроксидных соединений марганца. Подробное изложение см. монографию автора «Кислородные соединения марганца. Искусственные соединения, минералы и руды». 1952 г., Изд-во АН СССР.

Л. Резницкий

**7473.** Термическая диссоциация доломитов и их обескремнивающая способность. Давыдов А. Т., Брянский Б. Д., Уч. зап. Харьк. ун-та, 1954, 54; Тр. н.-и. ин-та химии и хим. фак. ХГУ, 12, 323—331

На основании имеющихся литературных данных и собственного изучения авторы делают заключение о механизме течения процесса диссоциации и хим. активности MgO и CaO, образующихся при диссоциации. В результате исследования процесса обескремнивания воды гидроокисью магния различного происхождения при разных  $t$ -рах показано, что удаление кремниекислоты идет полнее при применении MgO из обожженного доломита и при повышении  $t$ -ры. Высказано предположение об образовании в процессе обескремнивания соединений типа  $m[Mg_2SiO_4]n[Mg(OH)_2]$ . Обескремнивание указанным методом позволяет снижать содержание кремниевой к-ты с 40—50 до 0,5—1,0 мг/дл HSiO<sub>3</sub>.

И. Рассонская

**7474.** К изучению гидратации чистых силикатов кальция. Ван-Бемст (Contributions à l'étude de l'hydratation des silicates de calcium purs. Van

Bemst A.), Bull. Soc. chim. belges, 1955, 64, № 7—8, 333—351 (франц.; рез. англ.)

Чистые гидросиликаты кальция 0,8—1,5 CaO·SiO<sub>2</sub>·aq (I) и 1,7—2,0 CaO·SiO<sub>2</sub>·aq (II) синтезированы новыми методами и изучены химически, термографически, термобариметрич. анализом, рентгенографически, электронномикроскопически и методом ИК-спектроскопии. Изучена  $p$ -ция между безводн. силикатами Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>,  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и  $\gamma$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и различными кол-вами чистой или известковой воды при  $t$ -рах 4—60° и при различном времени гидратации (1—56 суток). Скорость гидратации Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> тем больше, чем больше Ca(OH)<sub>2</sub> содержится в  $p$ -ре. Гидравлич. свойства трисиликата кальция возрастают в условиях гидратации цемента; при этом образуются II и Ca(OH)<sub>2</sub>. Механизм образования I и II из Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> различен: только I образуется из жидкой фазы.

Ю. Третьяков

**7475.** Термическое разложение алуниита. I. Дифференциальный термический анализ и изучение потери в весе. Бейлисе, Кох (Thermal decomposition of alunite. I. Differential thermal analysis and weight-loss study. Bayliss N. S., Koch D. F. A.), Austral. J. Appl. Sci., 1955, 6, № 3, 298—305 (англ.)

Изучено посредством дифференциального термич. анализа термич. разложение природного алуниита (I) месторождения Чендлер (Западная Австралия) и для сравнения приведены кривые для синтетич. алуниита, натроалуниита, обезвоженных калиевых квасцов и Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Кривая для I показывает начало дегидратации около 520°; SO<sub>2</sub> начинает выделяться при 650°, максимум экзотермич.  $p$ -ции лежит около 790°. Величины потери в весе подтверждают данные термич. анализа. Основными продуктами разложения I являются глазерит, муллит и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Б. Анавер

**7476.** Количественный дифференциальный термический анализ глины и других минералов. Марел (Quantitative differential thermal analyses of clay and other minerals. Marel H. W. van der), Amer. Mineralogist, 1956, 41, № 3-4, 222—244 (англ.)

Форма кривых и величина термич. эффектов, полученных при дифференциальном термич. анализе (ДТА) минералов, в большой степени зависят от состояния поверхности частиц, от степени измельчения образца, от степени его кристалличности, от примеси новоов, входящих в решетку кристалла. Эти изменения в ходе кривых особенно сильно проявляются в группе природных глинистых минералов. Поэтому применение ДТА к этим минералам в колич. целях затруднительно. Колич. ДТА других минералов, по мнению автора, может быть осуществлен при строгом соблюдении вполне определенных условий: калибровки аппаратуры стандартными хим. реактивами, применения одних и тех же термостат и строго фиксированного положения образца, применения смеси образца с инертным стандартным в-вом и ряд др. Приведены многочисленные примеры термограмм и рентгенограмм глинистых минералов, кварца и других минералов. Приводится обзор литературы по ДТА глинистых минералов, кварца и др. Биол. 91 назв.

Т. Шашкина

**7477.** Теплопроводность газовых смесей. Кулаков Н. А., Изв. Воронежск. гос. пед. ин-та, 1955, 17, 85—96

Исследована теплопроводность (Т) бинарных смесей — водяного пара с азотом и водяного пара с углекислым газом. С некоторым видоизменением применялся метод нагретой нити, разработанный во Всесоюзном теплотехническом ин-те для чистых газов. Приведена схема установки, описана методика работы на ней. Определена Т смеси H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O и смеси CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O при  $t$ -рах 65 и 330° и различным процентном содержании H<sub>2</sub>O в смесях. Показано, что Т газовых смесей не может



быть получена по правилу аддитивности из  $T$  отдельных компонент смеси. Значение  $T$  данных смесей значительно больше вычисленных по правилу аддитивности, что обусловлено наличием дипольного момента у молекул воды. Приведено сравнение полученных результатов с теоретич. подсчетами различных авторов.

Л. Васильев

**7478. Взаимодействие карбида титана с никелем. Еременко В. Н., Полякова В. М., Голубенко З. П.** В сб.: *Вопр. порошковой металлургии и прочности материалов*. Вып. 3, Киев, АН СССР, 1956, 62—72

Методом термич. анализа, металлографич. и рентгенографич. исследованиями установлена часть диаграммы состояния системы  $Ni-TiC$  (I) в области, богатой  $Ni$ . Сплавы  $Ni$  с  $I$  кристаллизуются по эвтектич. типу ( $E=1280^\circ$  при 9,3%  $I$ ). Определена растворимость  $I$  в  $Ni$  в твердом состоянии. При эвтектич.  $t$ -ре  $1280^\circ$  растворимость достигает 6,2%  $I$  и постепенно уменьшается при понижении  $t$ -ры, принимая значения 5,2, 3,8, 2,6 и 2,0%  $I$  при 1250, 1050, 900 и  $700^\circ$  соответственно. В ряде литых сплавов  $Ni$  с  $I$  обнаружено присутствие структурно свободного углерода; появление его авторы объясняют распадом при охлаждении сплава карбида никеля ( $Ni_3C$ ), который мог образоваться в некотором кол-ве в области устойчивости при высоких  $t$ -рах (выше  $1600^\circ$ ).

Ю. Третьяков

**7479. О двух новых тройных биметаллических соединениях  $Ca$  с  $Al$  и  $Si$ . Кретьен, Фрейдлих, Дешанвр** (Sur deux nouveaux composés ternaires bimétalliques,  $Ca-Al-Si$ . Chrétien André, Freundlich William, Deschamps Alfred), C. r. Acad. sci., 1955, 241, № 24, 1781—1783 (франц.)

Бинарные смеси  $CaAl_2-Si$  (I) и  $CaSi_2-Al$  (II) прессовались в таблетки под давлением  $200 \text{ кг/см}^2$  и нагревались в вакууме  $10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$  до  $700-1000^\circ$ . Радиосталлографич. анализом обнаружено в системе (I) три 2-фазные области  $CaAl_2 + \alpha$  ( $\alpha$  — 16,6 вес. %  $Si$ );  $\alpha + \beta$  (16,6—31%);  $\beta + Si$  (31—100%). Состав фазы  $\alpha$ :  $Ca_3Al_6Si_2$ ;  $\beta$ :  $Ca_2Al_3Si_3$ . В системе (II) образуется только  $\beta$ -фаза по р-ции  $2CaSi_2 + 4Al \rightarrow \beta + Si$ ;  $CaAl_2$  не обнаружено.

Б. Анвар

**7480. Реакции солей с металлами в расплавленном состоянии. Взаимодействие в системе  $PbCl_2 + Mg \rightarrow MgCl_2 + Pb$ . Палкин А. П., Редченко В. Т., Ж. неорганич. химии, 1956, 1, № 1, 133—144**

Методом термич. анализа изучена р-ция замещения  $PbCl_2 + Mg \rightarrow MgCl_2 + Pb$ . Описано получение исходных в-в. Приведена схема эксперим. установки. Полученная пространственная диаграмма демонстрирует тип системы как сингулярной, необратимо-взаимного вытеснения, с расслоением. Диаграмма обладает особыми характеристиками ее стабильного комплекса: двухслойностью, прямолинейностью изотерм и элементов сингулярности. Взаимодействие между  $Mg$  и  $PbCl_2$  практически происходит полностью с образованием металла.  $Pb$  и  $MgCl_2$ . Взаимные системы с подобными признаками предлагается характеризовать как системы крайнего типа. При избытке в реакционной смеси  $Mg$  образующийся в результате р-ции  $Pb$  дает с  $Mg$  сплав соответствующего состава. Если в реакционной смеси содержится  $< 50$  экв. %  $Mg$ , то образующийся по р-ции  $Pb$  представляет собой чистый металл. Отмечена особая важность указанного явления при получении х.-ч. металлов.

Ю. Заверинев

**7481. Связь между вязкостью и структурой в системе  $CaO-SiO_2$ . Бок** (A note on the connection between viscosity and structure in the system  $CaO-SiO_2$ . Bååk Tryggve), Acta chem. scand., 1955, 9, № 9, 1540—1541 (англ.)

На основании линейной зависимости изотерм вяз-

кости (РЖХим, 1956, 25037) от состава в системе  $CaO-SiO_2$  делается вывод об отсутствии в области  $Ca_2Si_2O_7-Ca_2SiO_4$  хим. взаимодействия между компонентами в расплавленном состоянии.

Л. Резницкий

**7482. Тройная система  $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ . Бризани** (Ricerche sul sistema ternario calce—alluminaossido ferrico. Brisi Cesare), Ann. chimica, 1954, 44, № 7—8, 500—511 (итал.)

Магнитным и рентгеновским методами установлено, что  $CaO \cdot Fe_2O_3$  и  $CaO \cdot Al_2O_3$  не образуют настоящей двойной системы; новая фаза состоит из ряда твердых р-ров с отношением  $R_2O_3 : CaO \approx 2(R-Al \text{ или } Fe)$ . Предполагается, что эта фаза имеет структуру, подобную шпиннели с нарушением куб. симметрии и с некоторым числом вакансий в решетке положительных ионов. Очерчена область стабильности различных фаз в системе. Образцы приготавливались длительным спеканием 3 компонент при  $1100^\circ$  и медленным охлаждением до комнатной  $t$ -ры.

Chem. Abstr., 1955, 49, № 8, 5193. F. C. Snowden

**7483. Система окис кадмия — окис бора. I. Фазовые равновесия. Суббарао, Хаммел** (The system cadmium oxide — boric oxide. I. Phase equilibria. Subbargaо E. C., Hummel F. A.), J. Electrochem. Soc., 1956, 103, № 1, 29—33 (англ.)

Система  $CdO-B_2O_3$  (I—II) исследована методами петрографич., рентгенофазового, дифференциального термич. анализа и методом закалки. Система I—II представляет интерес как люминесцирующий фосфор при добавлении небольших кол-в  $MnO$ . Исходными материалами являлись х.-ч.  $H_2BO_3$ ,  $CdCO_3$  и  $MnCO_3$ . Установлено образование соединений  $2CdO \cdot 3B_2O_3$  (III) и  $3CdO \cdot 2B_2O_3$  (IV), плавящихся конгруэнтно при  $\sim 1000^\circ$  и образующих простую эвтектику. Соединение  $2CdO \cdot B_2O_3$  (V) претерпевает обратимое превращение  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  при  $900^\circ$  и плавится при  $980^\circ$ .  $3CdO \cdot B_2O_3$  претерпевает полиморфное превращение при  $875^\circ$  и плавится при  $1020^\circ$ . В интервале 46—100 вес. %  $B_2O_3$  наблюдается расслоение в жидкой фазе. Изучалась растворимость  $MnO$  в III, IV,  $\beta$ -V. Максим. растворимость с образованием твердого р-ра наблюдается в случае III (5—8%), в IV и V растворимость 1—3%.

Л. Резницкий

**7484. Об образовании в твердой фазе титанатов натрия и бария. Готтарди** (Sulla formazione in fase solida di titanati di sodio e di bario. Gottardi Vittorio), Gazz. chim. ital., 1955, 85, № 11, 1520—1534 (итал.)

В результате изучения взаимодействия в твердой фазе смесей  $Na_2CO_3+TiO_2$  и  $BaCO_3+TiO_2$  различных молярных отношений при различных  $t$ -рах установлено, что р-ция всегда начинается с разложения карбоната и диффузии образовавшегося окисла в  $TiO_2$ . При любых составах смесей первым продуктом р-ции всегда является метатитанат  $Na$  или  $Ba$ . В смесях состава, соответствующего другим соединениям  $Ti$ , последние образуются лишь при  $t$ -ре высшей, чем необходима для образования метатитаната.

Б. Афанасьев

**7485. Растворимость гексафторофосфата калия в воде. Сармусакис, Лоу** (The solubility of potassium hexafluorophosphate in water. Sarmousakis James N., Low Manfred J. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 17, № 24, 6518—6519 (англ.)

Исследована растворимость  $KPF_6$  в воде в интервале  $t$ -р  $0-100^\circ$ . Предложено ур-ние, удовлетворяющее опытным данным:  $\lg(1/N) = -14,83906 + 1831,26/T - 4,34237 \lg T$ , где  $N$  — мол. доля  $KPF_6$  и  $T$  — абс.  $t$ -ра.

С. Бык

**7486. Определение растворимости фтористого кальция и фторобериллата кальция в воде и в растворах соляной кислоты методом меченых атомов. Михеева Л. М., Новоселова А. В., Бикти-**

миров Р., Ж. неорганической химии, 1956, 1, № 3, 499—505

Растворимость  $\text{CaF}_2$  в воде и 0,001, 0,01, 0,1 и 1 н.  $\text{HCl}$  при комнатной т-ре возрастает от 0,000205 моль/л при pH 7 до 0,0363 моль/л при pH 0,3. Насыщение достигалось за 20—40 час. Растворимость  $\text{CaBeF}_4$ , определенная при конц-ях  $\text{HCl}$  0,01, 0,1 и 1 н., также возрастает с ростом кислотности от 0,00093 моль/л при pH 7 до 0,0974 моль/л при pH 0,3. Насыщение достигалось за 50—300 час. Растворимость  $\text{CaBeF}_4$  в воде возрастает при повышении т-ры от 25 до 50° от 1,0 моль/л до 1,24 моль/л с последующим понижением до 0,71 моль/л при 75°. Температурная зависимость растворимости  $\text{CaBeF}_4$  аналогична таковой  $\text{CaSO}_4$ . Как в воде, так и в  $\text{HCl}$   $\text{CaBeF}_4$  растворяется конгруэнтно. Показатели преломления  $\text{CaBeF}_4$   $n_D = 1,393 \pm 0,004$ ;  $n_F = 1,388$ . Н. Евсеева

7487. Растворимость солей в водных растворах перекиси водорода. Сообщение 1. Система  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . Озерова М. И., Хомяков К. Г., Вестн. Моск. ун-та, 1955, № 10, 97—102

Исследована растворимость (Р) в системе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (I) —  $\text{H}_2\text{O}_2$  (II) —  $\text{H}_2\text{O}$  (III), содержащей 4—56 вес. % II, при —10, 0 и +20°. Изотерма Р характеризуется наличием при —10° равновесных твердых фаз I—10 III и I—7 III, при 0° I—10 III, I—7 III и I, при +20° I и I—0,5 II. Инвариантные точки соответствуют следующему составу жидкой фазы (в вес. %): при —10° 13 I, 24,1 II, 62,9 III; при 0° 19,68 I, 22,72 II, 57,6 III и 12,62 I, 17,41 II, 69,97 III; при +20° 30 I, 12,05 II, 57,95 III. Отмечено увеличение дегидратирующего действия II с повышением ее конц-ии и т-ры. Установлено, что Р I растет с повышением конц-ии II, а при +20° в р-ре, содержащем >12 вес. % II, образуется соединение состава I—0,5 II. Г. Бабкин

7488. Измерение температур плавления в системе  $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ . Элверум, Мейсон (Melting point measurements of the system  $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ . Elverum Gerard W., Jr, Mason David M.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 1, 104—108 (англ.)

Методом термич. анализа изучена двойная система  $\text{HNO}_3$  (I) —  $\text{N}_2\text{O}_4$  (II) и часть тройной I—II— $\text{H}_2\text{O}$  в области от 70 до 100 мол. % I при  $P \approx 1$  атм. Т-ра плавления чистой I найдена равной —41,7°. В двойной системе I—II обнаружено соединение  $2\text{HNO}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ , эвтектика при —65° и область расслаивания, появляющаяся при —12,7° на ветви кристаллизации II и простирающаяся от 44 до 95 мол. % II; крит. точка расслаивания лежит при 61° и 62% II. В тройной системе I—II— $\text{H}_2\text{O}$  найдена тройная эвтектич. точка при —78° (72,2% I; 13% II и 14,8%  $\text{H}_2\text{O}$ ). Рассмотрено понижение т-ры плавления II при добавлении I; положительное отклонение кривой от закона Рауля авторы объясняют ассоциацией полярных молекул I, что ведет в дальнейшем к возникновению расслаивания.

Н. Лукина

7489. Изотермы скорости растворения апатита в насыщенных растворах тройной системы  $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ . Краснов К. С., Ж. прикл. химии, 1955, 28, № 12, 1275—1284

Для выбора оптимальных условий разложения апатита (I) изучены изотермы средней скорости растворения (СР) I в насыщ. р-рах тройной системы  $\text{CaO}$  (II) —  $\text{P}_2\text{O}_5$  (III) —  $\text{H}_2\text{O}$  (IV) (РЖХим, 1954, 31167). Показано, что изотермы СР состоят из трех ветвей, отвечающих р-рам, равновесным с различными донными фазами. СР I в р-рах, равновесных с  $\text{CaHPO}_4$ , крайне мала при всех т-рах и намного выше в р-рах, равновесных с  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . Наиболее активны при всех т-рах р-ры, содержащие 46—48% III. Измерена

активность водородных ионов ( $a_{\text{H}}$ ) и вязкость ( $\eta$ ) насыщ. р-ров системы II—III—IV при 40° и показано, что СР I в насыщ. р-рах системы II—III—IV зависит от  $a_{\text{H}}$ , а также  $\eta$  р-ров и образования пленок фосфатов Са на поверхности I. В области конц-ий 26,5—48% III СР I  $\bar{v} = 0,75 \cdot a_{\text{H}}$ . Подтверждена (Белопольский А. П., Изв. Сектора физ.-хим. анализа, 1940, 19, 395) возможность использования измерений скорости растворения твердой фазы как метода физ.-хим. анализа. Ю. Третьяков

7490. О возникновении расслаивания в тройных системах с гомогенными двойными. Крупаткин И. Л., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 2, 370—375

Изучена расслаиваемость тройной системы антипин (I) — хлоральгидрат (II) — вода. Исследовано 5 разрезов; обнаружена область расслаивания с верхней тройной крит. точкой, отвечающей составу (в %) 21,3 I, 18,7 II и 60,0 воды и т-ре 88°. При изучении растворимости двойной системы I — вода получена кривая кристаллизации I, имеющая при т-ре ~80° почти горизонтальный участок на протяжении от 30 до 70% I, что характерно для систем, находящихся в «скрытно-расслаивающемся» состоянии. Установлено, что для возникновения расслаивания в тройной системе с гомог. двойными необходимо, чтобы в преобладающей двойной системе образовывалось хим. соединение (или комплекс) и чтобы одна или две двойные подчиненные системы обладали признаками «скрытно-расслаивающихся» систем. Ю. Счесленок

7491. Тройные системы с тремя отдельными бинальными кривыми. Франсис (Ternary systems with three separate binodal curves. Francis Alfred W.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 1, 20—27 (англ.)

Приведены примеры тройных жидких систем, которые имеют три бинальные кривые в определенной области т-р. В виде треугольных диаграмм представлены тройные системы: этиленгликоль (I) — нитрометан (II) — *n*-дециловый спирт (III) при 10—26°; I—II — лауриновый спирт (IV) при 16—29°; I — нитроэтан (V) — III при 0—10°; I—V—IV при 14—24°. В таблицах приводится состав в вес. % для ряда точек в исследованных системах. Точность измерения  $\leq 0,5\%$ . Б. Анваер

7492. Диэлектрическая проницаемость и средние дипольные моменты двойных жидких систем. Осипов О. А., Шеломов Н. К., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 3, 608—615 (рез. англ.)

Во всей области конц-ий изучена диэлектрическая проницаемость двойных жидких систем: хинолин — анимин, пиридин — анимин, уксусная к-та — диоксан, анимин — диэтиловый эфир, хлороформ — диэтиловый эфир, анимин — диоксан, *o*-толуидин — диоксан. Сделана попытка теоретич. обоснования эмпирической ф-лы Я. К. Сыркина (Докл. АН СССР, 1942, 35, 45) и рассмотрена применимость ее к двойным жидким системам с хим. воздействием между компонентами. На основе анализа отклонения поляризации и средних дипольных моментов от аддитивности показано, что в исследованных системах образуются молекулярные соединения, состав которых отвечает эквимолярному соотношению компонентов. В. Бабенков

7493. Растворимость бутирата серебра в воде и водно-этаноловых смесях. Томмилла, Нюркиё (The solubility of silver butyrate in water and in ethanol-water mixtures. Tommila Eero, Nyrkiö Juhani), Suomen kem., 1955, 28, № 12, B169—B170 (англ.)

Определена растворимость бутирата серебра (I) в воде и водно-спиртовых смесях в интервале 15—50°. Расхождение рассчитанных по ур-нию  $\lg m = 1,5108 -$

— 540,8/T ( $m$  — моляльность  $p$ -ра) и найденных экспериментально значений растворимости I в воде не превышает 0,4%. Оценена теплота растворения I, равная 2470 ккал/моль. Показано, что растворимость I в водно-этаноловых смесях быстро уменьшается по мере увеличения содержания спирта. Ю. Третьяков

**7494. Физико-химический анализ систем, содержащих амины.** Коваленко К. Н., Балаидина Н. И., Уч. зап. Ростовск. и/Д. ун-та, 1955, 25, вып. 7, 13—18

Исследованы вязкость, плотность и поверхностное натяжение (при 0, 25 и 70°) системы хинолин — анилин (I). Найдено, что в системе имеет место химич. взаимодействие с образованием диссоциированного в  $p$ -ре соединения. В интервале 25—80 мол. % I смеси не кристаллизировались, но образовывали стеклообразную массу, что не дало возможности получить полную диаграмму плавления. Изучены вязкости и плотности (при 25, 50 и 75°) и поверхностное натяжение (при 25 и 50°) смесей диметиланилин-I. Показано, что смешение компонентов происходит без хим. взаимодействия и сопровождается распадом ассоциированных молекул. В. Фирсов

**7495. К вопросу исследования теплопроводности бинарных растворов (растворы этилового спирта в воде).** Цедерберг Н. В., Тр. Моск. энерг. ин-та, 1955, вып. 25, 13—27

Экспериментально определены теплопроводности ( $\lambda$ ) водн.  $p$ -ров  $C_2H_5OH$  различных конц-ий по методу нагретой проволоки (Тимрот Д. Л., Варгафтик Н. Б., Изв. Всесоюз. теплотех. ин-та, 1935, № 9; 1940, № 7) в интервале  $t$ -р от  $-70$  до  $+60^\circ$ . Для подсчета  $\lambda$  применена ф-ла Предводителя — Варгафтика, предложенная для вычисления  $\lambda$  ассоциированных однородных жидкостей. Все члены, входящие в ф-лу, определялись по правилу аддитивности. Уд. веса  $p$ -ров вычислены по ф-лам Менделеева. Подсчеты  $\lambda$  по ф-ле Предводителя — Варгафтика автор рекомендует выполнять только для конц-ий спирта 0—65% (по объему). Для конц-ий от 80% и более для подсчета  $\lambda$  предложена ф-ла с введением коэфф., учитывающего сжатие при растворении. Расхождения между результатами расчетов по рекомендуемым ф-лам и эксперим. данными не превышают 2,17%. Ю. Заверняев

**7496. О взаимодействии диоксиана с уксусной кислотой и уксусным ангидридом.** Коваленко К. Н., Трифионов Н. А., Тиссен Д. С., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 2, 403—407

Измерены вязкость, плотность, поверхностное натяжение, показатель преломления бинарных смесей диоксан (I) — уксусная к-та и I — уксусный ангидрид при 25 и 40°. На основании анализа характера изотерм в системе I — уксусная к-та сделан вывод, что в указанной системе имеет место хим. взаимодействие, ведущее к образованию соединения, значительно диссоциированного в  $p$ -ре. Изотермы системы I — уксусный ангидрид показывают, что в этой системе характер взаимодействия между компонентами близок к нормальному. С. Бык

**7497. Эквимолекулярное соединение дифениламина с симметричной диэтилдифенилмочевинной.** Медар, Тома (La combinazione equimolecolare della difenilamina e della dietildifenilurea simmetrica. Medard Louis, Thomas Maurice), Chimica e industria, 1955, 37, № 9, 706—710 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Термический анализ системы дифениламина (I) с диэтилдифенилмочевинной (пентралитом) (II) показывает, что эквимолекулярное соединение I и II (38,7 вес. % I) плавится при 37,1°; эвтектики:  $E_1$  при 57,5 % I и 29,9° и  $E_2$  при 38,2 % I и 37,0°. Измерение теплоты сго-

рания дает теплоту образования соединения (из твердых компонентов), равную 5,8 ккал/моль. З. Бобирь

**7498. Молекулярные соединения  $N_2O_4$ .** VI. Бинарные системы с окисью триметилена, 2,5-диметилтетрагидрофураном и 1,3-диоксоланом. Сислер, Перкинс (Molecular addition compounds of dinitrogen tetroxide. VI. Binary systems with trimethylene oxide, 2,5-dimethyl tetrahydrofuran and 1,3-dioxolane. Sisler Harry H., Perkins Philip E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 6, 1135—1136 (англ.)

Исследованы криоскопич. методом бинарные системы  $N_2O_4$  (I) с окисью триметилена (II), 2,5-диметилтетрагидрофураном (III) и 1,3-диоксоланом (IV). I с II образует молекулярные соединения в мол. соотношениях соответственно 1:1 и 1:2 (оба ст. пл.  $\sim -53^\circ$ ), I с III — в соотношении 1:2 (т. пл.  $-34^\circ$ ), I с IV — в соотношении 3:2 (т. пл.  $\sim -34,7^\circ$ ) и предположительно 1:1 и 1:2. Сообщение V см. РЖХим, 1955, 51475.

**7499. О растворимости сернокислого кальция в водных растворах глицерина.** Талипов Ш. Т., Суятанов А. С., Ташходжаев А. Т., Юсупова Н. К., Докл. АН УзССР, 1956, № 1, 25—27 (рез. узб.)

Измерена растворимость  $CaSO_4$  в водн.  $p$ -рах глицерина (I) при  $t$ -рах 20, 30 и 40° в интервале конц-ий I 5—80%. Растворимость  $CaSO_4$  в водн.  $p$ -рах I падает с повышением  $t$ -ры и увеличением конц-ии I. С повышением конц-ии I  $pH$   $p$ -ра понижается от 5,85 (при 5%) до 2,92 (при 80%). С. Бык

**7500. Изучение распределения йода между сероуглеродным и водным растворами при помощи меченых атомов.** Гуд, Эдуарде (A tracer study of the distribution of iodine between carbon disulphide and aqueous solutions. Good M. L., Edwards R. R.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, 2, № 3, 196—200 (англ.)

Исследовано распределение йода между водой и  $CS_2$  при 25° при помощи радиоактивного изотопа  $I^{131}$  в области конц-ий  $0,1 \cdot 10^{-6}$  M и  $pH \sim 7, 5, 3$  и 1. Для конц-ий выше  $10^{-1}$  M эксперим. значения коэфф. распределения хорошо совпадают с вычисленными, при более низких конц-иях наблюдаются большие отклонения, вызываемые, возможно, взаимодействием йода с водой или загрязняющими ее примесями. Н. Лужная

**7501 К. Диаграмма энтальпия — энтропия для водяного пара и воды.** Дзунг, Рорбах (Enthalpie-Entropie-Diagramme für Wasserdampf und Wasser. Dzung L. S., Rohrbach W. Berlin — Göttingen — Heidelberg, Springer-Verl., 1955, VI+178, 7,50 DM) (нем.)

**7502 К. Термодинамические данные для сплавов.** Кубашевский, Каттералл (Thermochemical data of alloys. Kubaschewski O., Cattell J. A. London, New York, Pergamon Press, 1956, 200 pp., 45 sh.) (англ.)

**7503 К. Фазовые диаграммы.** Мыл (Fázové diagramy. Mýl Jiří. Praha, SNTL, 1955, 44 s., il., 3,57 Kčs.) (чеш.)

**7504 Д. Фазовые равновесия в системах, содержащих газовую фазу, при сверхвысоких давлениях.** Циклис Д. С. Автореф. дисс. докт. хим. н., Н.-и. физ.-хим. ин-т, М., 1955

**7505 Д. Кислородные соединения хрома.** Роде Т. В. Автореф. дисс. докт. хим. н., Ин-т общ. и неорг. химии АН СССР, М., 1956

**7506 Д. Эффекты изотермии в термодиффузии.** Догерти (Isomeric effects in thermal diffusion. Dougherty Elmer Lloyd, Jr. Doct. diss., Univ. Illinois, 1955), Dissert. Abstr., 1955, 15, № 5 775—776 (англ.)



7507 Д. Измерение давлений насыщенных паров некоторых твердых щелочных галогенидов и их бипарных смесей методом радиоактивных индикаторов. Сазонов Л. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ, М., 1956

7508 Д. Изучение системы золото — платина — медь методами физико-химического анализа. Никитин В. К. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т общ. и неорг. химии АН СССР, М., 1956

7509 Д. Термодинамическое изучение витрина газовой угля и твердых продуктов его термической деградации. Волошин В. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Харьковск. политехн. ин-т, Харьков, 1956

См. также: Фазовые переходы 7742, 7767, 7774, 8273, 8277, 8956. Термохимия 8265. Термодинамика: кристаллов 7177; жидкостей 7644, 8262, 8263, 8274. Равновесия 7786, 7793, 7794, 7799, 7800, 8264. Физ.-хим. анализ систем: металл. 7251, 7338—7340; неорганич. 7262, 7323, 7636, 7658, 8939, 8940; органич. 7638, 7660, 8275, 8327. Приборы и методы 8952, 8954, 8956, 8957, 8959, 8963. Др. вопр. 7165—7167, 7651, 7702, 7765, 10611, 10618, 10620.

### КИНЕТИКА.

#### ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

Редакторы Х. С. Багдасарян, А. С. Соколик, А. Б. Шехтер

7510. Новая формулировка скоростей мономолекулярных реакций диссоциации в газовой фазе. Слейтер (New formulation of gaseous unimolecular dissociation rates. Slater N. B.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 6, 1256—1257 (англ.)

Вычисляется скорость монораспада, когда известно распределение времен  $S(q)$ , протекающих от момента активации молекулы до ее распада. Поскольку дезактивирующие столкновения беспорядочны, вероятность дезактивации равна  $\omega \exp(-\omega S)$ , где  $\omega$  — средняя частота столкновений. Тогда  $k = \int \dots \int \omega \exp(-\omega S) \cdot f(q) dq d\mathbf{q}$ . При больших  $\omega$  для константы скорости  $k$  получается выражение, тождественное с теорией активированного комплекса. Рассмотрен также случай гармонически вибрирующей молекулы, распадающейся, когда координата  $q_1$  достигает значения  $q_0$ .

Е. Никитин

7511. Вычисление констант для случая необратимых последовательных реакций первого порядка. Клейн, Фагли (The evaluation of constants in first-order consecutive irreversible reactions. Klein Elias, Fagley T. F.), J. Phys. Chem., 1954, 58, № 5, 447—448 (англ.)

Константы скорости  $k_1$  и  $k_2$  для р-ции  $k_1 A \rightarrow B$  и  $k_2 B \rightarrow C$  определяются из ур-ния:  $(y/a - 1)(1 - K) = K \exp(-m) - \exp(-mK)$  (1), где  $K = k_2/k_1$ ,  $m = k_1 t$ ,  $y/a$  — степень завершения р-ции к моменту  $t$ . Ур-ние (1) решается, если известны два значения  $y/a$ . Решения табулированы.

Х. Багдасарян

7512. Скорость и пространственно-временной выход р-ции. Джанз, Уэйт (Space-time yield and reaction rate. Janz George J., Wait Samuel C., Jr), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 8, 1550—1551 (англ.)

Пространственно-временной выход р-ции определяется кол-вом продукта р-ции, образовавшегося в единице объема в единицу времени. При постоянном потоке исходных в-в, постоянном времени контакта, т-ре и давлении пространственно-временной выход р-ции пропорционален константе скорости, что связывает его непосредственно с порядком р-ции и активностью каталитич. поверхностей.

Е. Никитин

7513. Теория механизма реакций. Об определении потенциальных барьеров. Шальве, Додель (Théorie du mécanisme des réactions: sur l'estimation des barrières de potentiel. Châvet Odilov, Daudel Raymond), C. r. Acad. Sci., 1955, 241, № 4, 413—415; Исправление (Errata), 1955, 241, № 22, 1640 (франц.)

С помощью методики, разработанной ранее (РЖХим, 1956, 46005), включающей учет гиперконъюгации, рассчитаны потенциальные барьеры  $\Delta E$  р-ций замещения и присоединения к ароматич. и жирным сопряженным системам. Найденные значения  $\Delta E$  линейно связаны с величинами  $\Delta E$ , полученными ранее (РЖХим, 1954, 16194) без учета гиперконъюгации. А. Шиллов

7514. Электродиффузия: флюктуационный метод измерения скоростей реакций. Майселс (Electrodiffusion: a fluctuation method for measuring reaction rates. Mysels Karol J.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 2, 371—375 (англ.)

Дано теоретич. обоснование нового метода измерения скоростей быстрых обменных р-ций 1-го порядка типа  $A_1 \rightleftharpoons A_2$  (1), где обе формы  $A_1$  и  $A_2$  различаются электрофоретич. подвижностями ( $U_i$ ). В равновесии  $k_1 A_1 = k_2 A_2$  ( $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости прямой и обратной р-ций). Статистически получено выражение для функции распределения числа частиц, характеризующихся временем жизни  $t_i$  в форме  $A_i$ , а также выражение для среднего квадратичного пробега  $x^2$  (ср) частиц  $A$  под влиянием эдзерки. поля напряженности  $E$ . Поскольку движение частиц  $A$  в поле представляет собой совокупность случайных пробегов, оно эквивалентно (Chandrasekhar S., Revs. Modern. Phys., 1943, 15, 1) некоторому диффузионному процессу с коэфф. диффузии  $D_e = n x^2$  (ср.) / 2, где  $n$  — среднее число пробегов в 1 сек. Этот процесс назван электродиффузией (Э), а  $D_e$  — коэфф. Э. Экспериментально наблюдаемый коэфф. диффузии  $D$  представляет сумму коэфф. обычной диффузии  $D_0$  и  $D_e$ . Определение  $D_e$  позволяет вычислить абс. значения  $k_1$  и  $k_2$ . Напр., при изучении диффузии меченого Fe при наличии в р-е обмена между  $Fe^{3+}$  и  $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ , при  $E = 10$  в/см и  $k_1 = 6$  сек.<sup>-1</sup>, коэфф. диффузии Fe в электрич. поле должен удваиваться. В переменном поле частоты  $\omega$  при  $\omega \rightarrow \infty$ ,  $D_e \rightarrow 0$ . Эта дисперсия  $D_e$  с частотой особенно четко выявляется при использовании переменного тока с импульсами прямоугольной формы и является наиболее удобным методом определения  $D_e$ . Описанный принцип, в сочетании с измерениями диффузии с помощью меченых атомов, позволяет определять скорости р-ций обмена с периодом половинного превращения порядка десятков мсек.

И. Зайдман

7515. О применимости метода раздельного калориметрирования в условиях ламинарного газового потока (на примере реакции распада озона). Маркевич А. М., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 4, 735—752

Метод раздельного калориметрирования (Боговянская М. П., Ковальский А. А., Ж. физ. химии, 1946, 20, 1325) применен для измерения в условиях ламинарного потока газа. Кол-во тепла ( $Q$ ), выделяющееся при пропускании электрич. тока через слой металл. Ag, нанесенный на поверхность стеклянного капилляра, расположенного вдоль оси цилиндрич. реакционного сосуда ( $d = 29$  мм) и служащего изоляцией для одного из спаев дифференциальной термпары, при значениях  $Re < 100$  практически не отличается от  $Q$ , рассчитанного по величине разогрева ( $\Delta T$ ). При  $Re = 175$  ошибка при расчете  $Q$  по  $\Delta T$  достигает 15%. Отклонение от линейной зависимости между  $\Delta T$  и  $Q$  наблюдались при  $\Delta T > 4$ . На примере р-ции  $O_3 \rightarrow \frac{3}{2} O_2 + 34$  ккал (1) по-

казано, что опыты в статич. условиях и в струе приводят к сходящимся результатам. Каталитич. распад  $O_3$  на промотированной окисью серебра перекиси бария при  $t$ -рах  $40-50^\circ$  протекает гетерогенно. В случае же протекания  $r$ -ции (1) в чистом стеклянном сосуде при  $127-195^\circ$  наблюдалось расхождение теплового баланса, вычисленного в предположении полной гомогенности процесса, с эксперим. данными. Как показали результаты опытов с капилляром переменного диаметра, это обусловлено протеканием на поверхности стекла значительной эндотермич.  $r$ -ции (вероятно,  $O_3 \rightarrow O_2 + O - q$ ) наряду с основным объемным экзотермич. процессом (1). В предположении, что коэфф. пропорциональности между  $\Delta T$  и скоростью  $r$ -ции не меняется, рассчитаны текущие конц-ии  $O_3$  и величины порядка  $r$ -ции ( $2-2,7$ ) и энергии активации ( $34,5$  ккал/моль)  $r$ -ции (1).

Г. Королев

**7516. Атомы и радикалы, фиксированные в твердых стеклообразных растворителях.** Норман, Портер (Trapped atoms and radicals in a glass cage. Norman Irwin, Porter George), Nature, 1954, 174, № 4428, 508-509 (англ.)

С целью получения свободных радикалов в конц-иях, достаточно больших для обнаружения их физ. методами, проводился фотоллиз ряда соединений, растворенных в твердых стеклообразных прозрачных  $r$ -рителях (смесь углеводородов или смесь эфира, этанола, изопентана), при  $t$ -ре жидкого азота. В этих условиях образованные радикалы жестко фиксированы; они не могут рекомбинировать и обладают поэтому большими временами жизни.  $R$ - $r$  йода ( $10^{-3}$  M) в углеводороде, охлажденный до  $76^\circ$  K, полностью обесцвечивается при освещении. Размязгивание углеводородного стекла приводит к мгновенной рекомбинации атомов йода и регенерации окраски. Поглощение  $C_2H_5I$  убывает при освещении ( $76^\circ$  K), но новых полос поглощения не появляется. При нагревании появляется  $J_2$ . Фотоллиз  $CS_2$  приводит к появлению первых четырех полос серии  $v''=0$  радикала  $CS$ , которые сохраняются много часов. Фотоллиз  $ClO_2$  приводит к образованию радикала  $ClO$ , обнаруживаемого спектрально в течение длительного времени после освещения. Наблюдались также полосатые спектры, появляющиеся в результате фотоллиза ароматич. соединений; авторы приписывают эти спектры соответствующим радикалам. Во всех изученных случаях неустойчивые в-ва, образующиеся при фотоллизе, сохранялись в течение многих часов после освещения и исчезали при размязгивании стекла. И. Шляпников

**7517. Механизм образования некоторых радикалов в высокочастотном разряде.** Россихин В. С., Цикора И. Л., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 2, 453-456

Спектры высокочастотного разряда в смесях  $CO_2$  и  $CCl_4$  с  $H_2$  и  $N_2$  при давл.  $3-760$  мм рт. ст. фотографировались на спектрографах ИСП-22 и ИСП-51. Исследуя зависимость интенсивности полос  $CN$ ,  $C_2$ ,  $OH$ ,  $CO$  и линий  $C$  и  $H$  от состава смеси и времени экспозиции, авторы приходят к выводу, что для образования  $CN$ ,  $C_2$  и  $CN$  необходимы атомы углерода, причем для образования  $C_2$  наиболее вероятен процесс  $C+C \rightarrow C_2$ , а для образования  $CN$  — процесс  $C+N \rightarrow CN$ .

Л. Постников

**7518. Реакция метильных радикалов с дейтерием.** Мак-Несби, Гордон, Смит (The reaction of methyl radicals with deuterium. McNesby James R., Gordon Alvin S., Smith S. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 7, 1287-1291 (англ.)

Изучен фотоллиз ( $\lambda$  2537 и 3110 Å) ацетона в присутствии  $D_2$  ( $D_2: CH_3COCH_3=1,977$ ) при  $140-450^\circ$ . Продукты фотоллиза анализировались масс-спектрометрически. При  $\lambda$  3110 Å отношение  $[CH_4]/[CH_3D]$

не меняется с изменением интенсивности облучения и давления или при разбавлении реакционной смеси инертным газом. При  $\lambda$  2537 Å увеличение поверхности сопровождается уменьшением отношения  $[CH_4]/[CH_3D]$ . Уменьшение интенсивности облучения сильно, а разбавление инертным газом немного увеличивает отношение  $[CH_4]/[CH_3D]$ . При облучении  $\lambda$  2357 Å происходит сенсibilизированное Hg образование атомов D, которые затем реагируют с  $CH_3$  в объеме с участием третьей частицы и на поверхности реакционного сосуда, давая, таким образом, дополнительные кол-ва  $CH_3D$ . Основным путем образования  $CH_3D$  является  $r$ -ция  $CH_3 + D_2 \rightarrow CH_3D + D$  с энергией активации  $11,9$  ккал/моль.  $CH_4$  получается при отрыве радикалом  $CH_3$  атома H от  $CH_3COCH_3$ . Изучен пиролиз тех же смесей в кварцевом и пироксоном сосудах при  $t$ -рах  $\sim 510^\circ$  и давл.  $250$  мм рт. ст. Отношение  $[CH_4]/[CH_3D]$  несколько выше в кварцевых сосудах, чем в пироксовых. Экстраполяция данных фотоллиза ( $\lambda$  3110 Å) до  $510^\circ$  приводит к хорошему согласию с данными пиролиза в кварцевых сосудах.

Г. Королев

**7519. Релаксационная техника для быстрых реакций. Изучение диссоциации четырехоксида азота.** Бауэр, Густавсон (Relaxation techniques for fast reactions. A study of the dissociation of nitrogen tetroxide. Bauer S. H., Gustavson M. R.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 17, 69-90; discuss. 90-113 (англ.)

Теоретически рассмотрены термодинамич. и кинетич. характеристики быстрых  $r$ -ций, к которым применима релаксационная техника. Анализ была подвергнута система с несколькими группами степеней свободы (трансляционная + ротационная энергия, вибрационная энергия, хим. энергия) при наличии равновесия лишь внутри групп, и скорость установления полного равновесия оценивалась набором релаксационных времен. С целью определения времени релаксации при диссоциации  $N_2O_4$  проведены опыты с трубкой для сжатия газа. Примененные метод и эксперим. установка обеспечивали относительно медленное расширение газа (от исходного давления  $p_0$  до давления  $p_1$ ) пропусканьем газа через сопло подходящей формы и затем быстрое сжатие в течение нескольких микросекунд до давления  $p_2$  в струю, параллельную линиям потока.  $p_0-p_2$  прямо пропорциональна выигрышу энтропии в последнем неравновесном сжатии. Для области  $p_0, 0,3-0,7$  атм прямое измерение величины  $p_0-p_2$  дало для бимолекулярной  $r$ -ции  $N_2O_4 + M \rightleftharpoons 2NO_2 + M$  среднее время релаксации  $\tau$  0,99 мсек. Авторы считают, что определение выигрыша энтропии путем применения релаксационной техники позволяет определять  $\tau$  порядка 0,01 сек.

Б. Захаров

**7520. Кинетика и механизм распада углеводородов. I. Иницирование крекинга этана добавками азометана.** Степухович А. Д., Каплан Е. Г., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 4, 928-933

Показано, что азометан (I) инициирует крекинг  $C_2H_6$  при  $368^\circ$ , но слабее, чем крекинг других углеводородов. Эффект инициирующего действия I зависит от скорости его распада. С увеличением конц-ии I его действие уменьшается. Дан механизм инициирования, основанный на учете двойкой роли I (РЖХим, 1957, 3778). Более слабое влияние I на крекинг  $C_2H_6$  обусловлено малой скоростью  $r$ -ции  $CH_3 + C_2H_6 \rightleftharpoons CH_4 + C_2H_5$ , а также тем, что равновесие  $r$ -ции  $C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H$  при низких  $t$ -рах смещено влево. Выведено кинетич. ур-ние крекинга.

А. Степухович

**7521. Сенсibilизированное воспламенение смесей водорода и хлора.** Ашмор (Sensitized ignitions in mixtures of hydrogen and chlorine. Ashmore P. G.), 5th. Sympos. (Internat.) Combust. 1954.

New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 700—705 (англ.)

Обзор. Библ. 11 назв. Э. Блюмберг

7522. Гидролиз хлорбензола в паровой фазе. (II). Активирующее влияние хлористой меди. Тиба, Ямагути (クロルベンゼンの気相加水分解の研究. 第2報・鹽化第二銅の促進作用. 千葉善陸, 山口喜久男), 有機合成化学協会誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan., 1954, 12, № 1, 26—29 (япон.)

Часть 1 см. РЖХим, 1956, 35405

7523. Периоды индукции и пределы воспламенения в сенсibilизированных смесях водорода с кислородом. Ашмор (Induction periods and limits of ignition in sensitized ignitions of hydrogen and oxygen. A. Ashmore P. G.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 8, 1090—1104 (англ.)

Самовоспламенение смеси  $2H_2 + O_2$  в присутствии сенсibilизаторов (C) — NO,  $NO_2$ , NOCl, исследовалось методом впуска в нагретый сосуд, причем добавка вводилась либо в смесительный сосуд (способ 1), либо в реакционный сосуд (способ 2) (Ashmore, Champugam, Nature, 1952, 170, 1067). Комбинируя способы 1 и 2 и получая различные соотношения NO :  $NO_2$ , автор пришел к выводу, что собственно сенсibilизатором является только NO. При повышении конц-ии NO непрерывно понижается предел воспламенения и сокращается период индукции. Добавление  $NO_2$  понижает предел воспламенения только до конц-ий  $NO_2 < 1\%$  и повышает предел и удлиняет период индукции ( $\tau$ ) при дальнейшем увеличении конц-ии  $NO_2$ . Действие NOCl аналогично действию  $NO_2$ . Автор предполагает, что в течение  $\tau$  происходит распад  $NO_2$  или NOCl с накоплением NO до конц-ии, необходимой для мгновенного воспламенения смеси, и отрицает правильность условия взрыва  $\phi \sim 1/\tau$ , где  $\phi$  — эффективный коэфф. разветвления цепи. Обсуждается кинетич. схема, включающая обрыв цепей на  $NO_2$  и возникновение их через NO, с возрастанием  $\phi$  до максимума в течение  $\tau$ .

А. Соколик  
7524. Самовоспламенение ацетилен. I. Кинетика предвоспламенения. Робертсон, Маги, Фейн, Матсон (Self-combustion of acetylene. I. Pre-ignition kinetics. Robertson W. W., Magee E. M., Fain Janice, Matsen F. A.), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954. New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 628—631 (англ.)

В струевой системе при 450—600° изучена термич. конверсия  $C_2H_2$ . Конц-ия  $C_2H_2$  и образующихся в ходе р-ции  $C_2H_4$  и  $C_2H_6$  определялись методом ИК-спектров. Конц-ия  $C_2H_6$  в ходе р-ции возрастает по экспоненциальному закону. Возрастание давления во время р-ции параллельно увеличению  $[C_2H_4]$ . Добавки NO полностью ингибируют образование  $C_2H_4$  и рост давления. Образование  $C_2H_6$  ингибируется только до определенной величины, что авторы объясняют наличием наряду с цепной р-цией молекулярного образования  $C_2H_6$ , происходящего путем последовательной полимеризации  $C_2H_2$ . Авторы полагают, что выделяющаяся при полимеризации энергия (до 120 ккал/моль) приводит к появлению возбужденных молекул  $C_2H_2^*$ , которые могут распадаться с образованием свободных радикалов:  $C_2H_2^* \rightarrow C_2H + H$ .

Г. Королев  
7525. Энергия активации реакции обрыва цепи в ацетилено-кислородных пламенах. Ван-Вонтергем, Ван-Тиггелен (Chain-branching activation energy in acetylene-oxygen flames. Van Wouterghem J., Van Tiggelen A.), 5th Sympos. (Internat.) Combust., 1954. New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 637—641 (англ.)

Путем применения теории (Van Tiggelen, Mem. Acad. Roy. Belge (Cl. Sc), 1952, 27, 1), устанавливающей за-

висимость скорости горения ( $V_0$ ) от энергии активации р-ции разветвления цепи ( $E_p$ ) при воспламенении, к случаю горения смесей  $C_2H_2 + O_2$  с постоянным отношением  $C_2H_2 : O_2$  при различных разбавлениях инерт. газом получено ур-ние:  $V_0 = K' V_y / T \exp(-E_p/RT)$  (1), где  $y$  — конц-ия инертного газа в смеси, а  $K'$  — константа, не зависящая от степени разбавления инертным газом. При помощи метода Гюн — Михельсона измерены  $V_0$  для смесей  $C_2H_2 + O_2$ , разбавленных различными кол-вами  $N_2$ , и вычислено значение  $E_p = 30\text{—}34,3$  ккал/моль, близкое к величине, полученной авторами из данных (РЖХим, 1956, 6429, докл. 37). Совокупляя  $E_p$  с энергией активации образования радикала OH в зоне горения  $C_2H_2$ , авторы приходят к выводу, что именно р-ция образования радикала OH является р-цией разветвления цепи при горении  $C_2H_2$ .

Г. Королев  
7526. Дополнительные материалы к теории совместного действия катализаторов в растворе. I. Промежуточные продукты при катализе  $H_2O_2$  солями кальция и молибдена. Богданов Г. А., Беркенгейм Т. И., Шербинин В. А., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 4, 889—895

Газометрическим методом (Богданов Г. А., Ж. физ. химии, 1950, 24, 1450; 1951, 25, 323) исследовано гомог. каталитич. разложение  $H_2O_2$  при совместном действии  $CaCl_2$  и  $Na_2MoO_4$ . Скорость разложения в зависимости от  $[H_2O_2]$  проходит через максимум независимо от т-ры и конц-ий ионов  $H^+$ . Характер кинетич. кривых в отсутствие  $CaCl_2$  сохраняется, но скорость р-ции резко возрастает. Наблюдаемые закономерности авторы объясняют образованием двух промежуточных в-в с разным содержанием перекисного кислорода. Из реакционной смеси выделены 2 соли состава:  $Ca_2Mo_2O_{13} \cdot 9H_2O$  и  $CaMoO_8 \cdot nH_2O$ .

Л. Обухова  
7527. Кинетика окисления красного фосфора броматом калия. Венугопалан, Джорж (Kinetics of the oxydation of red phosphorus by potassium bromate. Venugopalan M., George K. J.), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 3, 350—353 (англ.)

Кинетика р-ции  $2P + 2KBrO_3 + H_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow 2H_3PO_4 + Br_2 + K_2SO_4$  в 0,5 н.  $H_2SO_4$  при 30—55° изучена путем йодометрич. определений конц-ии  $BrO_3^-$  по ходу окисления. Окисление следует 2-му порядку по  $[BrO_3^-]$ , причем бимолекулярная константа скорости ( $k$ ) возрастает с увеличением исходной конц-ии  $BrO_3^-$ . При 30° в р-рах с отношением числа молей P :  $KBrO_3 \approx 1 : 12$  величина  $k$  равна  $0,35 \cdot 10^{-3}$  л/моль мин. Энергия активации равна  $\sim 24\text{—}26$  ккал/моль. Г. Королев

7528. Механизм реакций замещения в комплексных ионах. VII. Основной гидролиз некоторых комплексных ионов трехвалентного кобальта. Пирсон, Микер, Басоло (Mechanism of substitution reactions in complex ions. VII. Base hydrolysis of some cobalt (III) complex ions. Pearson Ralph G., Meeker Robert E., Basolo Fred), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 4, 709—713 (англ.)

Скорость основного гидролиза комплексов  $Co^{3+}$  изучалась при 25° в спец. приборе для изучения кинетики р-ций, протекающих за доли секунды, путем измерения электропроводности смесей р-ров реагентов, протекающей по трубке при разных скоростях струй. Бимолекулярные константы скорости  $k_1$  (моль<sup>-1</sup> л сек<sup>-1</sup>) равны для  $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$  0,85,  $cis-[CoEn_2NH_2Cl]^{2+}$  54,  $cis-[Co(Trien)NH_2Cl]^{2+}$  (Trien — триэтиленететрамин)  $1,6 \cdot 10^3$ ,  $trans-[CoEn_2Cl_2]^{2+}$   $1 \cdot 10^3$ ,  $trans-[Co(Trien)Cl_2]^{2+}$   $2 \cdot 10^6$ ,  $trans-[Co(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$   $1,8 \cdot 10^3$ ,  $trans-[CoEn_2Cl_2]^{2+}$   $3 \cdot 10^3$ ,  $[CoPn_2Cl_2]^{2+}$  (Pn — пропильендиамин)  $2,3 \cdot 10^3$ ,  $[Co(d, l\text{-бутилдиамин})_2Cl_2]^{2+}$   $2,1 \cdot 10^3$ ,  $[Co(\text{мезобутилендиамин})_2Cl_2]^{2+}$   $9,8 \cdot 10^3$ ,  $[Co(\text{изобутилендиамин})_2Cl_2]^{2+}$   $9,8 \cdot 10^3$ .



$[\text{Co}(\text{N-метилэтилендиамин})_2 \text{Cl}_2]^+ 1,1 \cdot 10^4$ ,  $[\text{Co}(\text{N-пропилэтилендиамин})_2 \text{Cl}_2]^+ 2,1 \cdot 10^4$ . Влияние строения на скорость основного гидролиза обратно тому, какое обнаружено при кислотном гидролизе. В ряду  $[\text{CoEn}_2\text{Br}_2]^+ k_1 = 1,2 \cdot 10^4$ ,  $[\text{CoEn}_2\text{F}_2]^+ 6,4 \cdot 10^4$ ,  $[\text{CoPn}_2\text{F}_2]^+ 4,3 \cdot 10^4$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2 \text{Cl}_2]^+ 1,7 \cdot 10^4$ ; наблюдается параллельное изменение скоростей основного и кислотного гидролиза. Данные находятся в соответствии с предположением, что р-ция идет по механизму замещения в молекуле сопряженного основания, образующегося за счет перехода протона от одного из аддентов к  $\text{OH}^-$ . Кислотный гидролиз происходит по механизму  $S_N1$ . Данные по влиянию строения на скорость замещения не исключают, по мнению авторов, механизм  $S_N2$ . Часть VI см. РЖХим, 1956, 15840.

**7529.** Изучение кинетики разложения мурексиды в кислых растворах. Рама, Гупта, Вишну (Studies on the kinetics of the decomposition of murexide in acid solutions. Ramaiiah N. A., Gupta S. L., Vishnu), Proc. Indian Acad. Sci., 1956, A43, № 5, 286—296 (англ.)

Кинетика разложения мурексиды при pH 2,2—2,8 изучалась спектрофотометрически (530 мμ). Порядок р-ции близок к 1-му, скорость падает с ростом pH. При 25° и pH 2,2 константа скорости равна  $7,98 \cdot 10^{-6}$  мин<sup>-1</sup>.

Д. Кнорре

**7530.** Кинетика цветной реакции l-аскорбиновой кислоты в водном растворе. Авада, Мики (動力學的に見たアスコルビン酸水溶液の着色反応. 第1報. 粟田悦郎, 三木知憲), 薬学雑誌, Якугаку заасси, J. Pharm. Soc. Japan, 1956, 76, № 4, 355—358 (япон.; рез. англ.)

Измерялись спектры поглощения водн. р-ров аскорбиновой к-ты при 27—45°. Конц-ия к-ты (50 мг/см<sup>3</sup>), pH 2,0 и кол-во  $\text{O}_2$  в р-ре поддерживались постоянными. Проверена применимость к ним закона Бера и измерена плотность при 430 мμ. На основании результатов этих исследований показано, что цветная р-ция водн. р-ра аскорбиновой к-ты является автокаталитической и подчиняется ур-нию:  $dx/dt = kx^{1/2} (75 - x)$ , где  $k$  — константа скорости р-ции,  $x$  — наличная конц-ия к-ты,  $a$  — зависимость  $k$  от  $T$  ( $T$  — абс. т-ра) выражается ур-нием:  $\lg k = 12,9 - (2,27 \cdot 10^4 / 5,74 T)$ . Не установлено, является ли эта р-ция простой или она протекает через несколько стадий.

Резюме авторов

**7531.** Кинетика разложения n-пропилксантогеновой кислоты. Шокет, Кинг (Kinetics of the decomposition of n-propylxanthic acid. Schochet Melvin L., King Cecil V.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 18, 4745—4746 (англ.)

Р-ция разложения n-пропилксантата (I) в водно-диоксановом р-ре в присутствии ацетатного буфера изучалась при 0—60° титрованием р-ром  $\text{J}_2$  непрореагировавшего по ходу р-ции I. Константа скорости р-ции ( $k$ ) вычислялась по ур-нию, предложенному ранее (King C. V., Dublin E., J. Amer. Chem. Soc., 1932, 54, 2177). Найдено, что независимо от содержания диоксана (0—30%)  $\lg k K_0 = 10,24 - 17140 / 2,3 RT$  ( $K_0$  — константа диссоциации  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

Т. Кудрявцева

**7532.** Катализ автоокисления ненасыщенных соединений. Керн, Виллерзин (Die Katalyse der Autoxydation ungesättigter Verbindungen. Kern W., Willersinn H.), Angew. Chemie, 1955, 67, № 19—20, 573—581 (нем.; рез. англ., франц.)

Кинетические кривые поглощения  $\text{O}_2$  при окислении оцт. от перекиси метиллинолеата (I) при 30—60° имеют автокаталитич. характер. Скорость окисления пропорциональна кол-ву поглощенного  $\text{O}_2$ , а также конц-ии образующейся в р-ции гидроперекиси. При катализе окисления I динитридом азотомасляной к-ты и перекисью бензоила, в соответствии с мономолекуляр-

ным распадом этих в-в, скорость р-ции пропорциональна квадратному корню из конц-ии катализатора, тогда как в случае катализа *трет*-бутилгидроперекисью и гидроперекисью циклогексила эта зависимость линейна. Авторы считают, что автокатализ обусловлен радикалами, образующимися при бимолекулярном распаде промежуточной гидроперекиси I. Ускорение р-ции наблюдается также при добавках октоната  $\text{Cu}(3+)$  и ацетилацетоната  $\text{Fe}(3+)$ . Начальная скорость окисления сильно возрастает при совместном присутствии *трет*-бутилгидроперекиси и октоната  $\text{Cu}$  и не изменяется в присутствии ди-*трет*-бутилперекиси и октоната  $\text{Cu}$ . Авторы делают вывод, что каталитич. действие металлосодержащих соединений связано с ускорением распада образующихся в р-ции перекисей на радикалы.

З. Майзус

**7533.** Совместное окисление кумола и тетралина. Расселл (The competitive oxidation of cumene and tetralin. Russell Glen A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 17, 4583—4590 (англ.)

Смесь кумола (I) и тетралина (II) подвергалась окислению при 90—100° и давлении  $\text{O}_2$  730 мм рт. ст. в присутствии *трет*-бутилпербензоата. Единственным продуктом начальной стадии являлись гидроперекиси I и II, определившиеся количественно методом ИК-спектров. Несмотря на то, что II окисляется значительно быстрее, чем I, малые добавки II к I (0,2—0,6 мол./л) снижают скорость окисления I. Дальнейшее увеличение кол-ва II приводит к увеличению скорости окисления смеси. Уменьшение скорости окисления I наблюдается также в присутствии малых кол-в таких легко окисляющихся в-в, как стирол, дибензилловый эфир, индан и циклогексен. Добавки α-метилстирола не влияют на скорость окисления I. Исходя из механизма р-ции, предложенного ранее (РЖХим, 1955, 1825), и учитывая возможность продолжения цепи за счет р-ции перекисных радикалов, образующихся из I ( $\text{R}_1\text{O}_2$ ) и II ( $\text{R}_2\text{O}_2$ ) с I и II, авторы находят, что при 90° радикалы  $\text{R}_1\text{O}_2$  и  $\text{R}_2\text{O}_2$  реагируют с II в 16—23 раза быстрее, чем с I. Это различие в скоростях окисления авторы относят за счет различной реакционной способности атомов H, находящихся в α-положении к двойной связи в I и II. Тормозящее действие добавок II к I авторы объясняют уменьшением стационарной конц-ии радикалов за счет увеличения скорости обрыва цепи по р-ции  $\text{R}_1\text{O}_2$  с  $\text{R}_2\text{O}_2$ , скорость которой (константа при 90° определена равной  $6 \cdot 10^6$  л.сек<sup>-1</sup>) в 150 раз больше скорости взаимодействия двух  $\text{R}_1\text{O}_2$ . З. Майзус

**7534.** Низкотемпературное автоокисление диэтиленгликоля. Ллойд (The low temperature autooxidation of diethylene glycol. Lloyd W. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 1, 72—75 (англ.)

Основными продуктами автоокисления диэтиленгликоля (I) при 35—95° являются  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ , гидроперекиси и  $\text{H}_2\text{O}$ . Кинетич. кривая поглощения  $\text{O}_2$  имеет автокаталитич. характер с периодом индукции, который значительно сокращается при добавлении в-в, способных распадаться на радикалы (динитрил азо-изомасляной к-ты, ди-*трет*-бутилперекиси, гидроперекись кумола, перекиси бензоила и ацетила), и увеличивается при добавлении ингибиторов (гидрохинон). Наблюдается экспоненциальная зависимость скорости р-ции от давления  $\text{O}_2$  и конц-ии I. Скорость р-ции сильно зависит также от pH. Конц-ия перекиси в ходе р-ции проходит через максимум, что связано с распадом перекиси, протекающим по 1-му порядку с константой скорости  $9 \cdot 10^{-5}$  (при 75°) и  $1,1 \cdot 10^{-6}$  (при 26°) сек<sup>-1</sup>. Найденная величина энергии активации распада перекиси ( $E = 18,7$  ккал/моль) на 8—10 ккал меньше соответствующих значений  $E$ , полученных при окислении углеводородов (РЖХим, 1955, 51498), что авторы объясняют

гетеролитич. распадом перекиси, протекающим одновременно с гомолитическим.

**7535. Самоторможение автоокисления бензальдегида. Маллах, Уотт** (The self-retardation of the autooxidation of benzaldehyde. Mulcahy M. F. R., Watt I. C.), Austral. J. Chem., 1955, 8, № 4, 564—568 (англ.).

Скорость поглощения  $O_2$  при окислении бензальдегида в бензольном р-ре при 31° сопоставлена со скоростью образования перекиси. На основании полученных результатов, а также данных (Almquist H. J., Branch G. E. R., J. Amer. Chem. Soc., 1932, 54, 2293) авторы делают вывод, что наблюдающееся уменьшение скорости автоокисления по ходу р-ции связано с образованием ингибитора—в-ва фенольного характера, являющегося продуктом р-ции, протекающих с участием перекисей (напр. распада перекисей). З. Майзуз

**7536. Варьезопасность автоокисляющихся растворителей. Дейвиз** (Explosion hazards of autoxidised solvents. Davies Alwyn G.), J. Roy. Inst. Chem., 1956, 80, № 383—434, 386—389 (англ.). Обзор. Библ. 28 назв. З. Майзуз

**7537. Алломеризация хлорофилла. Джонстон, Уотсон** (The alloverization of chlorophyll. Johnston L. G., Watson W. F.), J. Chem. Soc., 1956, May, 1203—1212 (англ.).

Алломеризация (образование в результате автоокисления нестойкой гидроперекиси в положении 10 по ф-ле Фишера) хлорофилла (I) изучалась в различных р-телях спектрофотометрически. В ходе алломеризации I а наблюдается подъем меньшего максимума поглощения в синей части спектра за счет большего максимума вплоть до исчезновения последнего и некоторое снижение максимума в красной части спектра со смещением его на 80 Å в сторону меньших длин волн. В ходе алломеризации I б максимумы в синей и красной частях спектра смещаются в сторону меньших длин волн. Алломеризация идет в р-рах в октиловом, бутиловом, этиловом и метиловом спектрах, но не в ацетоне, где при действии кислорода наблюдается выцветание I. Добавки солей ускоряют алломеризацию (соли Na и Cs в 1,5—2,5 раза,  $MgCl_2$  в 99 раз). Флуоресценция I падает до 55% от первоначального значения в случае I а и растет до 158% в случае I б. Скорость процесса пропорциональна I. В случае р-ров с  $I > 10^{-4} M$  найдено еще два новых продукта превращения, которые, по мнению авторов, образуются в результате процесса, бимолекулярного по отношению к I.

**7538. Образование йодноватистой кислоты и гидратированного йод-катиона при гидролизе йода. Аллен, Кифер** (The formation of hypoiodous acid and hydrated iodine cation by the hydrolysis of iodine. Allen T. L., Keefe R. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 11, 2957—2960 (англ.).

Концентрация  $J_3^-$  в водн. р-рах йода измерялась с целью определения констант равновесия р-ции:  $J_2(aq) + H_2O = H_2OJ^+ + J^-$  (1) и  $J_2(aq) + H_2O = HOJ + H^+ + J^-$  (2). Измерения производились спектрофотометрически. Буферные р-ры (рН 2,04—5,67) приготовлялись из  $HClO_4$ ,  $NaClO_4$ , ацетата натрия и воды. Принимая, что р-ции (1) и (2) являются единственными источниками  $J^-$ , авторы получают следующее выражение:  $K_1 + K_2 / (H^+) = (J_3^-)^2 y^2 \pm / K_4 (J_2)^2 [1 + 1 / K_4 (J_2)]$ , где  $K_1$  и  $K_2$  — константы равновесия (1) и (2),  $K_4$  — константа равновесия  $J_2 + J^- = J_3^-$ , а  $y \pm$  — средний коэфф. активности, принимаемый одинаковым для всех присутствующих ионов. Графич. методом для разных  $[H^+]$  определены  $K_2 (5,40 \pm 0,25) \cdot 10^{-13}$  при 25° и  $(0,49 \pm 0,03) \cdot 10^{-13}$  при 1,6° и верхняя граница для  $K_1 \cdot 1 \cdot 10^{-10}$ .

Б. Химия, № 3

Температурная зависимость  $K_2$  дает следующие значения термодинамич. констант:  $\Delta F_{298,16}^\circ = -23,67$  ккал/моль;  $\Delta H_{298,16}^\circ = -33,2$  ккал/моль,  $\Delta S_{298,16}^\circ = -32$  кал/град моль;  $S_{298,16}^\circ = 22$  кал/град моль. А. Шиллов

**7539. К кинетике взаимодействия сероуглерода с едким натром. (Сообщение 1). Филипп** (Zur Kinetik der Umsetzung von Schwefelkohlenstoff mit Natronlauge. I. Mitteilung. Philipp Burkart), Faserforsch. und Textiltechnik, 1955, 6, № 10, 433—442 (нем.; рез. русс., англ.).

Кинетика гомог. р-ции гидролиза  $CS_2$  и COS исследована полярографически при разных рН и т-рах 20—40°. Определены стационарные конц-ии  $CS_2$  (—1,5 е),  $S^{2-}$  (—0,7 е) и  $S^{2-} + CS_3^{2-}$  (—0,2 е) при рН 6—13 и конц-иях NaOH от 0,1 до 10 н. в присутствии донной фазы жидкого  $CS_2$ . Стационарная конц-ия  $CS_2$  падает на 2 порядка в области конц-ий NaOH от 0,1 до 5 н.  $S^{2-}$  начинает образовываться при рН 10 и до рН 14 растет экспоненциально, а затем до 5 н. NaOH — медленно.  $CS_3^{2-}$  начинает образовываться при рН 13; сумма  $S^{2-}$  и  $CS_3^{2-}$  имеет ясно выраженный максимум при 7 н. NaOH, а затем резко уменьшается до 9 н. NaOH. Гидролиз COS при начальных конц-иях порядка 1 мМ и рН 8—11 протекает по 1-му порядку относительно конц-ий COS и  $OH^-$ ;  $k_2 = 3,72 \cdot 10^{14} \exp(-18890/RT)$  л/моль·сек. Гидролиз  $CS_2$  в области конц-ий  $OH^- 2 \cdot 10^{-3}$ — $4 \cdot 10^{-2} M$  протекает по 1-му порядку относительно конц-ий  $CS_2$  и  $OH^-$  с энергией активации 20,65 ккал/моль. При более низких конц-иях  $OH^-$  порядок по  $OH^-$  меняется, а  $E$  снижается примерно на 10 ккал/моль. Автор предполагает, что в широкой области конц-ий  $OH^-$  как для COS, так и для  $CS_2$ , первой стадией р-ции, определяющей также скорость всей р-ции, является присоединение  $OH^-$  к молекуле COS или  $CS_2$ . При конц-иях  $OH^- < 3 \cdot 10^{-3}$  происходит непосредственное взаимодействие  $CS_2$  с водой с образованием дитиоугольной к-ты, которая затем медленно реализуется с  $OH^-$ . А. Ревзин

**7540. Внутримолекулярный изотопный эффект углерода при декарбоксилировании моноаниона малоновой кислоты в растворе хинолина. Янквич, Унбер** (Intramolecular carbon isotope effect in the decarboxylation of the monoanion of malonic acid in quinoline solution. Yankwich Peter E., Weber H. S.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 3, 564—567 (англ.).

Исследован внутримолекулярный изотопный эффект углерода при декарбоксилировании малоновой к-ты (I) в р-ре хинолина в присутствии 1-бутилпиперидина при т-ре 79—138°. Найдена температурная зависимость:  $100 \ln (k_4/k_3) = 0,98 (1000/T) + (0,81 \pm 0,06)$ , где  $k_4/k_3$  — соотношение скоростей разрыва связей  $C^{12}—C^{13}$  и  $C^{13}—C^{12}$  в молекуле I с углеродным скелетом  $C^{13}$  —  $C^{13}—C^{12}$ . Результаты сравниваются с межмолекулярным изотопным эффектом углерода в той же системе (РЖХим, 1956, 67891). Исходя из ранее предложенной модели р-ции (Bigeleisen J., J. Phys. Chem., 1952, 56, 823), подсчитаны соотношения констант сольватации  $k_1/k_2$  для групп —  $C^{12} OOH$  и —  $C^{13} OOH$  и константа равновесия  $K$  р-ции:  $HOOC^{12}C^{13}H_2C^{13}OO^- \rightleftharpoons OOC^{12}C^{12}H_2C^{13}OOH$ . Если принять, что источником  $CO_2$  является группа —  $COOH$  моноаниона, то  $100 \ln K$  увеличивается с  $0,76 \pm 0,20$  до  $0,84 \pm 0,20$  при увеличении  $1000/T^\circ$  с 2,50 до 2,75, а  $100 \ln (K_1/K_2)$  увеличивается в тех же температурных пределах с  $0,63 \pm 0,13$  до  $0,69 \pm 0,13$ . Большие ошибки опыта не дают возможности исключить предположение о происхождении  $CO_2$  из группы —  $COO^-$  моноаниона. Зависимость изотопного состава кислорода выделяющейся при декарбоксилировании  $CO_2$  от т-ры

указывает на участие C—O-связи в процессе активации р-ции.

**7541.** Конкурентное галогенирование циклогексана и алкилароматических углеводородов; данные о природе переходных состояний в реакциях галогенирования. Рэссел, Браун (The competitive halogenation of cyclohexane and alkyl hydrocarbons; evidence as to the nature of the transition states in halogenation reactions. Russell Glen A., Brown Herbert C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 17, 4578—4582 (англ.)

Фотогалогенирование смеси циклогексана (I) с толуолом (II) изучалось при 80° путем продувания через смесь I и II  $N_2$ , содержащего  $Cl_2$  или  $Br_2$ . Смесь анализировалась на полное содержание галогена и на содержание галоидбензила при помощи селективной р-ции с пиперидином. При фотобромировании II в 60 раз активнее I, а при фотохлорировании как  $Cl_2$ , так и  $SO_2Cl_2$  I в 11 раз активнее, чем II. Такое же соотношение активностей получено при изучении хлорирования смесей I с кумолом и II с кумолом. Различное соотношение активностей при действии  $Br_2$  и  $Cl_2$ , по мнению авторов, указывает на различие в структуре переходных состояний: в случае экзотермичной р-ции с атомами Cl связь C—H в переходном состоянии лишь слегка ослаблена, а в случае эндотермичной р-ции с атомами Br уже почти разорвана. В последнем случае энергия переходного состояния для II будет много ниже, чем для I, из-за сильного сопряжения в образующемся радикале  $C_6H_5CH_2$ .

**7542.** Изучение скорости превращения 2-кето-*l*-гулоновой кислоты и ее метилового эфира в *l*-аскорбиновую кислоту в водной среде. Векслер В. И., Шалтыко Г. Е., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 5, 1456—1460

Константы скорости р-ции образования *l*-аскорбиновой к-ты из 2-кето-*l*-гулоновой к-ты (I), ее метилового эфира и гидрата диацетон-2-кето-*l*-гулоновой к-ты в водн. 11,15 н. HCl при 60° соответственно равны  $0,7 \cdot 10^{-2}$ ,  $0,7 \cdot 10^{-2}$ ,  $1,2 \cdot 10^{-2}$  мин.<sup>-1</sup>; проведение превращения I в 50%-ном ацетоне не влияет на скорость р-ции.

**7543.** Кинетика изомеризации производных изоксазола в щелочной среде. I. Пино, Скартабелли, Ломбарди (Cinetica della isomerizzazione di derivati isossazoli in ambiente alcalino. Nota I. Pino Piero, Scartabelli Alessandro, Lombardi Erminio), Rend. Inst. lombardo sci. e lettere Cl. sci. mat. e natur., 1954, 87, № 2, 229—246 (итал.)

Кинетика превращения  $\alpha$ -метилоксазола (I) в цианоацетон (II),  $\alpha$ -фенилксазола (III) в фенилацетофенон (IV) и  $\alpha$ -3-диметилксазола (V) в  $\alpha$ -ацетилпропионитрил (VI) в щел. среде изучалась при конц-ии OH 0,1 M и конц-иях изоксазолов 0,1 и  $10^{-4}$  M. При конц-ии 0,1 M за ходом р-ции наблюдали по расходу щелочи ацидиметрич. титрованием, при конц-ии  $10^{-4}$  M — путем спектрофотометрич. определения энольных форм II при 254 м $\mu$  (молярный коэф. поглощения  $\epsilon = 13400$ ), IV при 320 м $\mu$  ( $\epsilon = 6120$ ) и VI при 256 м $\mu$  ( $\epsilon = 14800$ ). Р-ция идет до конца и является р-цией 1-го порядка по [OH<sup>-</sup>] и конц-ии изоксазола, бимолекулярные константы скорости ( $k \cdot 10^4$ ) в л моль<sup>-1</sup> сек<sup>-1</sup> равны для I при 25,5° 1,46 при 41,75° 9,10; для II при 25,5° 4,40 при 46,4° 61,7; для III при 25,5° 0,567 при 46,4° 6,14. Механизм р-ции, по мнению авторов, заключается в открытии протона H<sup>+</sup> в  $\gamma$ -положении (лимитирующая стадия) с последующей практически необратимой изомеризацией образовавшегося иона в енолят-ион конечного продукта.

**7544.** Кинетика обесцвечивания антоцианинов плесневой антоцианазой. Хуан (The kinetics of the de-

colorization of anthocyanins by fungal anthocyanases. Huang H. T.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 11, 2390—2393 (англ.)

Кинетика обесцвечивания р-ров хризантеминхлорида (I) под действием антоцианазы (II) изучалась спектрофотометрически (510 м $\mu$ ) при 30° в 0,045 M молочнокислом буфере при pH 3,95. После периода индукции р-ция следует ур-нию 1-го порядка, причем мономолекулярная константа  $k'$  пропорциональна конц-ии II. Первой стадией процесса, по мнению автора, является энзиматич. гидролиз I (константа скорости  $k'$ ), приводящий к отщеплению глюкозы, второй стадией — образованием обесцвечивающего образованного цианидина (III) (константы скорости прямой и обратной р-ции  $k_1$  и  $k_2$ , причем  $k_1 + k_2 > k_1$ ). Наличие периода индукции связано с тем, что спектрофотометрически определяется сумма I и III. Величины  $k'$ ,  $k_1$  и  $k_2$  получены как из спектрофотометрич. данных, так и путем независимого изучения обеих стадий: гидролиза — путем измерения конц-ии образующейся глюкозы по ходу р-ции; обесцвечивания — путем измерения скорости расщепления цианидина в отсутствие энзима. Полученные первым и вторым методом величины (мин.<sup>-1</sup>) равны соответственно:  $k_1$  0,18 и 0,23;  $k_2$  0,016 и 0,020;  $k'$  0,055 и 0,054.

**7545.** Кинетика восстановления двухвалентной меди посредством восстанавливающих сахаров. Часть II. Восстановление *l*-арабинозой и *d*-ксилозой. Сингх, Кришна, Гхош (Kinetics of reduction of bivalent copper by reducing sugars. Part II. Reduction by *l*-arabinose and *d*-xylose. Singh Mathura Prasad, Krishna Bal, Ghosh Satyeshwar), Z. phys. Chem. (DDR), 1956, 205, № 5, 294—303 (англ.)

Изучены кинетич. особенности взаимодействия *l*-арабинозы и *d*-ксилозы с р-ром Фелинга в щел. среде, аналогичные ранее найденным на примере гексоз (предыдущее сообщение, РЖХим, 1956, 12412). Из двух оптич. изомеров пентоз *d*-ксилоза реагирует быстрее, чем *l*-арабиноза; авторы объясняют это как результат разной реакционной способности групп OH в *cis*- и *trans*-положениях.

**7546.** Окисление трехоксисью хрома. I. Окисление посредством трехоксис хрома как реакция, катализируемая кислотами. Рочек, Шорм. II. Растворимость трехоксис хрома в уксусной кислоте. Рочек (Oxydationen mit Chromtrioxyd. I. Über die Oxydation mit Chromtrioxyd als saurekatalysierte reaktion. Roček J., Šorm F. II. Über die Löslichkeit von Chromtrioxyd in Essigsäure. Roček J.), Сб. чехосл. хим. работ, 1955, 20, № 5, 1009—1017; 1249—1250 (нем.; рез. русс.)

См. РЖХим, 1956, 46401

**7547.** Концентрационные пределы распространения пламени в смесях водорода с окислами азота. Блюмберг Э. А., Поманский А. Н., Эмануэль Н. М., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, № 7, 764—770

Определены и представлены графически области распространения пламени в смесях  $H_2$  с окислами азота и  $N_2$  при искровом поджигании смеси. Нижний концентрационный предел (процент  $H_2$ , первая цифра), верхний концентрационный предел (процент  $H_2$ , вторая цифра) и кол-во  $N_2$  (процент в смеси), достаточное для полного пассивирования смеси, равны соответственно для смесей с  $N_2O$ : 5,0; 86,0; 75; 0; с  $NO$ : 11,4; 60,0; 40,0; с равновесной смесью  $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ : 24,0; 87,6; 60,0. Определены также области распространения пламени в смесях  $H_2-N_2O-NO$  и  $H_2-NO_2-NO$ .

**7548.** Пламя в смесях фтора с водородом и его скорости распространения. Гросс, Кёршенбаум (The



premixed hydrogen — fluorine flame and its burning velocity. Grosse A. V., Kirshenbaum A. D., J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 19, 5012—5013 (англ.)

Исследование пламен в смеси  $F_2$  с  $H_2$  возможно только при исключении самовоспламенения в процессе перемешивания, для чего из смеси сгорания необходимо удалить примеси (особенно HF) и металлы (особенно Cu, Fe, Ni) и охладить газы до 90° К. После перемешивания возможен подогрев смеси до 195° К без воспламенения и образование стабильного конуса пламени при атмосферном давлении в смесях с содержанием  $F_2$  от 6 до 25%. Измерены скорости пламен в смесях  $H_2-F_2$  и  $H_2-O_2$  в пределах 0,1—0,4 от стехиометрич. конц-ии  $F_2$  и  $O_2$  при  $Re$  10—15·10<sup>3</sup> и  $t$ -ре 90° К. Скорости пламен в смеси  $H_2-F_2$  в 10 раз больше, чем в смеси  $H_2-O_2$ . А. Соколик

7549. Области воспламенения смесей закиси азота и водорода при давлении, равном или ниже атмосферного. Паниетте, Сикар (Domaines d'inflammabilité de mélanges de protoxyde d'azote et de cyanogène sous des pressions égales ou inférieures à la pression atmosphérique. Pannetier Guy, Sicard Adrien, C. r. Acad. sci., 1955, 240, № 12, 1345—1347 (франц.)

Определена зависимость концентрационных пределов распространения пламени при поджигании искровой смеси  $C_2H_2+N_2O$  от давления (5—700 мм рт. ст.). В трубках диам. 25 мм при давл. <100 мм рт. ст. получены более широкие пределы (нижний 6,2%, верхний 55,8%), чем в трубках диам. 15 мм (7,6% и 55,0% соответственно). При более низких давлениях наоборот, пределы становятся шире в трубках диам. 15 мм. При давл. <5 мм рт. ст. распространения пламени не наблюдается. Ю. Бохон

7550. Горение капель топлива при колебательном движении воздуха. Кумаган, Исода (Combustion of fuel droplets in a vibrating air field. Kumagai Seiichi, Isoda Hiroshi, 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954, New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 129—132 (англ.)

Исследовалось влияние звуковых колебаний воздуха на скорость горения капель, определяемую по кинорегистрации. В этих условиях выполняется установленная для спокойного воздуха зависимость  $D_0^2 - D^2 = kt$ , где  $D_0$  и  $D$  — начальный и текущий диаметр,  $k$  — константа,  $t$  — время. Влияние амплитуды колебаний ( $a$ ) описывается эмпирич. ф-лой  $k = k_0 + ma^2(n - a^2)$ , где  $k_0$  — значение  $k$  в спокойном воздухе,  $m$  и  $n$  — константы; влияние частоты ( $f$ ) — ф-лой  $k = k_0 + Afa^2(B - fa^2)$ , которая для малых  $fa^2$  выведена теоретически из диффузионной теории горения капель ( $A$  и  $B$  — константы). При больших  $a$  и  $f$   $k \leq 1,15 k_0$  спадает до нуля (угасание пламени). В. Басевич

7551. Влияние химических и физических параметров на скорость горения капли. Уайз, Лорелл, Вуд (The effects of chemical and physical parameters on the burning rate of a liquid droplet. Wise Henry, Lorell Jack, Wood Bernard J., 5th Sympos. (Internat.) Combust., 1954, New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 132—141 (англ.)

Горение в системах капля горючего — газообразный окислитель и капля окислителя — газообразное горючее моделировалось смоченными пористыми шариками из алунда диам. от 2—6 мм. Измеренная зависимость скорости горения капли  $\bar{m}_F$  от радиуса  $r_e$ , конц-ии окислителя  $Y_{\infty}$ , теплоты испарения  $l$ , стехиометрич. коэфф.  $i$  согласуется с теоретич. ф-лой диффузионной теории  $\bar{m}_F = (4\pi r_e l / C) \ln(q / l \cdot Y_{\infty} / i)$ , где  $\lambda$  — теплопроводность,  $c$  — теплоемкость,  $q$  — теплота р-ции. Ф-ла спра-

ведлива при постоянной температуропроводности и давлении. При изменении последних требуется учет конвективного обмена. В. Басевич

7552. Экспериментальное изучение горения капли топлива. Кобаяси (An experimental study on the combustion of a fuel droplet. Kobayasi Kiyosi, 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954, New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 141—148 (англ.)

Методом теневой кинорегистрации оценены скорости испарения и горения каплей топлива, подвешиваемых на кварцевой нити в электротечи. Подтверждается зависимость  $d(D^2)/dt = \text{const}$ , где  $D$  — диаметр капли,  $t$  — время. Константы измерены для 15 индивидуальных ароматич. парафиновых и нефтяных углеводородов и сложных моторных топлив при различных  $t$ -рах печи и находятся в пределах 0,47—2,6 мм<sup>2</sup>/сек. При горении наблюдался жидкофазный крекинг. В. Басевич

7553. Кинетика процесса горения жидкости: испарение и задержка воспламенения каплей топлива. Нисиваки (Kinetics of liquid combustion processes: evaporation and ignition lag of fuel droplets. Nishiwaki Niichi, 5th Sympos. (Internat.) Combust., 1954, New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 148—158 (англ.)

Теоретически и экспериментально (с помощью теневых и шпиренкинорегистраций и термометрии) исследованы нагрев, испарение и задержка воспламенения каплей, вводимых на кварцевой нити в печь. Зависимость между критериями  $Re$  и  $Nu$  жидкой капли показывает больший коэфф. теплоотдачи по сравнению с твердой сферой. Времена нагрева и испарения, рассчитанные без учета лучеиспускания, соответствуют эксперим. значениям. Задержка воспламенения двух каплей, расположенных рядом, уменьшается при их сближении до некоторого крит. расстояния (4—5 мм) и увеличивается при дальнейшем сближении каплей. Это расстояние возрастает с повышением  $t$ -ры воздуха. В. Басевич

7554. Стационарное горение капли жидкости I. Пламя однокомпонентного топлива. Лорелл, Уайз (Steady-state burning of a liquid droplet. I. Monopropellant flame. Lorell Jack, Wise Henry, J. Chem. Phys., 1955, 23, № 10, 1928—1932 (англ.)

Теория стационарного распространения пламени при горении капли однокомпонентного топлива в инертном газе строится по типу стационарной тепловой теории распространения пламени в газах. При этом принимается, что: 1) скорость диффузионного и конвективного переноса испаряющегося топлива и конечных продуктов сгорания из фронта пламени не зависит от  $t$ -ры при равенстве коэфф. диффузии и температуропроводности; 2) сгорание идет по закону простой мономолекулярной р-ции; испарение — при  $t$ -ре кипения на поверхности капли. Определение скорости пламени сводится к подбору собственного значения для массовой скорости потока топлива ( $M$ ). Примерный расчет для горения гидразина, проведенный исходя из р-ции  $N_2H_4 \rightarrow 2NH_3$  и без учета последующего сгорания  $NH_3$  в конечные продукты, дал  $M \approx 3,5 \cdot 10^{-3}$  г/сек что соответствует линейной скорости пламени 5,7·10<sup>-3</sup> см/сек и температурному градиенту на поверхности капли 5,75·10<sup>3</sup> °К/см. А. Соколик

7555. Горение капель тяжелых жидких топлив. Хотелл, Вильямс, Симпсон (Combustion of droplets of heavy liquid fuels. Hottel H. C., Williams G. C., Simpson H. C., 5th Sympos. (Internat.) Combust., 1954, New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 101—129 (англ.)

Теоретически и экспериментально (с применением дискового распыления, в электротечи при 900—1100° и атмосферном давлении) исследовались скорости

испарения и горения капель сложных топлив с т. кип. 180—630° и чистых углеводородов с т. кип. 288—418°. Скорость испарения определялась при полете капли в  $N_2$ , суммарная скорость испарения и горения — при полете в воздухе по разности весов подаваемого и собираемого топлива. Большая часть работы посвящена развитию методов теоретич. расчета скорости горения капли в предположении диффузии паров топлива в зону р-ции конечной и бесконечно тонкой толщины. Результаты расчетов сопоставлены с опытом. В. Басевич 7556.

**Влияние капель топлива на устойчивость пламени, скорость пламени и пределы воспламенения. Браунинг, Кролл** (Effect of fuel droplets on flame stability, flame velocity, and inflammability limits. Brown J. A., Krall W. G.), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954, New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 159—163 (англ.)

Нормальные скорости распространения пламени (СП), концентрационные пределы устойчивости горения (ПГ) и пределы воспламенения (ПВ) изучались на капельно-воздушной смеси керосина, получаемой охлаждением перегретого пара. Средний диаметр капель, измеренный по рассеянию пучка света, составлял 0,5—1,0 м. Определение СП на бузеновской горелке методом теневой и шпирен-фотографии показало отсутствие влияния фазности. Измеренные ПГ на бузеновской и разделенной горелках и ПВ в бомбе постоянного объема — шире, чем в газо-воздушных смесях в области богатых составов, а максим. скорость потока воздуха на пределе срыва пламени снижается в присутствии капель на ~30%. В. Басевич 7557.

**К вопросу о влиянии на термический распад нитроглицерина продуктов распада и некоторых примесей. Андреев К. К., Глазкова А. П.**, Докл. АН СССР, 1955, № 2, 286—289

С применением мембранного стеклянного манометра показано, что очищенный от летучих примесей (вода и др.) нитроглицерин (I) в присутствии значительных кол-в продуктов распада разлагается без ускорения. Если I содержит воду, то после некоторого индукционного периода (ИП) наступает резкое ускорение распада I, которое авторы объясняют гидролизом нитроклетчатки, ускоренным кислотными продуктами распада I и последующими окислительными р-циями. Добавление к I к-т резко сокращает ИП. Частично разложившийся I после отмывки водой от продуктов р-ции разлагается с той же скоростью, что и свежий. Распад ускоряет также образующаяся вода. Удаление продуктов распада откачкой не снимает полностью их ускоряющего действия. Добавление конц.  $HNO_3$  и динитрата глицериновой к-ты вызывает ускорение распада, которое, однако, резко возрастает лишь после значительного ИП. Описанное влияние воды и к-т наблюдается также для нитрогликоля и (в известных условиях) для нитроклетчатки. А. Глазкова 7558.

**К вопросу о высокотемпературном окислении вольфрама. Архаров В. И., Козманов Ю. Д.**, Физ. металлов и металловедение, 1956, 2, № 2, 361—369

Фазовый состав окалины на W, полученной окислением при 500—1350°, изучен рентгенографическим методом. В указанном интервале т-р образуется двуслойная окалина; внешний слой ниже 1000° состоит из  $\alpha-WO_3$ , а выше 1000° — из  $\alpha'-WO_3$ ; внутренний слой состоит из  $\gamma-WO_3$ . Во внешнем слое окалины наблюдается изменение параметров кристаллич. решетки по глубине, приписанное образованию анионных вакансий. Изменение структуры окалины с т-рой, опыты с инертным объектом и изменение параметров по глубине, а также внешняя форма окисленных образцов, по мнению авторов, показывают, что в процессе окисления W преобладающее значение имеет диффузия кислорода. Кинетика

окисления W на воздухе при 700—1260° представлена в виде кривой  $\lg(\Delta p/s) = f(1/T)$ , где  $\Delta p$  — прирост веса, а  $s$  — площадь образца. Кривая имеет максимум при ~1000°. Понижение кривой при дальнейшем повышении т-ры приписано превращению  $\alpha \rightarrow \alpha'$ . Предложен механизм окисления W. А. Хейман 7559.

**Рентгенографическое исследование реакционной диффузии в системе медь — сера. Архаров В. И., Мардешев С.**, Физика металлов и металловедение, 1955, 1, № 2, 273—280

Проведено рентгенографич. исследование продуктов взаимодействия Cu с парами S в вакууме при 20—600°. Выше 300° на поверхности Cu образуется окалина, состоящая из наружного плотного слоя CuS (имеющего текстуру роста типа (110) CuS, параллельную наружной поверхности), среднего плотного слоя  $Cu_2S$ , крепко сцепленного со слоем CuS, и внутреннего рыхлого слоя  $Cu_2S$ , не имеющего текстуры. Между окалиной и Cu образуется более или менее резко выраженный зазор. Степень совершенства текстуры наружного слоя снижается при понижении т-ры и после израсходования Cu. Предположено, что выше 300° главную роль в процессе играет диффузия ионов Cu на наружную поверхность CuS; диффузия S в обратном направлении играет относительно большую роль при низких т-рах. Слой  $Cu_2S$  нарастает как со стороны Cu, так и на границе с CuS. Окисление продукта взаимодействия Cu с S при 400° в ранней стадии происходит с образованием текстуры ориентационного соответствия:  $(011) CuO \parallel [(110) CuS]$  наружной поверхности. В поздних стадиях эта текстура нарушается, окалина разрыхляется и в толще ее, наряду с CuO, обнаруживается  $Cu_2O$ . О. Крылов 7560.

**Рентгенографическое исследование реакционной диффузии в системах медь — селен и медь — теллур. Архаров В. И., Мардешев С.**, Физика металлов и металловедение, 1955, 1, № 2, 281—285

Проведено рентгенографич. исследование продуктов взаимодействия Cu с Se в вакууме при 350—500° и с Te при 600°. Продукты р-ции состоят из  $Cu_2Se$  или соответственно из  $Cu_2Te$ . Слой, прилегающий к Cu, представляет собой слабо сцепленные с Cu рыхлые и беспорядочно расположенные кристаллики. Из этого слоя в отдельных участках радиально вырастают более крупные игольчатые кристаллики, ориентированные:  $[110] Cu_2Se$  или соответственно  $[010] Cu_2Te$  наружной поверхности. Показано, что игольчатая структура возникает вследствие сильной анизотропии скорости роста кристаллов  $Cu_2Se$  и  $Cu_2Te$  и резкого преобладания диффузии Cu. Направление максим. скорости роста у  $Cu_2Se$  —  $[110]$ , у  $Cu_2Te$  —  $[010]$ . Сравнение с результатами изучения диффузии в системах Cu — O (Архаров В. И., Ворошилова З. А., Ж. техн. физики, 1935, 5, 1625; Архаров В. И., Кичигина З. П., Ж. техн. физики, 1948, 18, 215) и Cu — S (см. пред. реф.) показывает, что с ростом атомного веса металлоида относительная роль диффузии Cu возрастает, а диффузии металлоида снижается. О. Крылов 7561.

**Окисление металлов при высоких давлениях. Вольфрам в кислороде. Баур, Бриджес, Фасселл** (High pressure oxidation of metals — tungsten in oxygen. Baur J. P., Bridges D. W., Fassell W. M., Jr.), J. Electrochem. Soc., 1956, 103, № 5, 266—272 (англ.)

Изучалось окисление металлич. W при 600—850° и давлениях кислорода ( $P_{O_2}$ ) 1,4—35 атм по методике, описанной ранее (РЖФиз, 1955, 13917). Скорость р-ции линейно возрастает с повышением  $P_{O_2}$ , выше 750° наблюдается частичная возгонка продуктов окисления, состоящих в основном из  $WO_3$  с небольшой примесью  $WO_2$ . Холодная обработка W при комнатной т-ре, на-

рушающая структура зерен, благоприятствуют его окислению при высоких т-рах. Скорость окисления  $w$  выражается ур-нием:  $w = (4,6 T/zV) K_0 \lg \{ (K_1^0 RT) [P_{O_2}] \}$  (1), где  $K_0$  — константа в выражении абс. скорости р-ции,  $K_1^0$  — константа адсорбционного равновесия,  $V$  — молярная энергия взаимодействия адсорбированного кислорода на поверхности  $W$ ,  $z$  — координационное число, зависящее от природы адсорбированного моноосл-а и степени заполнения поверхности. Ур-ние (1) получено в предположении, что  $w$  определяется скоростью адсорбции  $O_2$ , а теплота адсорбции линейно уменьшается с заполнением. Энергия активации равна 48 ккал/моль;  $K_1^0$  и  $zV$  уменьшаются с повышением т-ры. С. Киперман

**7562. Дегидратация гентагидрата сульфата магния и гексагидрата хлорида кобальта (2+) при низких давлениях.** Форд, Фрост (The low pressure dehydration of magnesium sulphate heptahydrate and cobaltous chloride hexahydrate. Ford R. W., Frost G. B.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 5, 591—599 (англ.)

Изучалась дегидратация мелкодисперсных порошкообразных образцов  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  (I) и  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  (II) при 30—60° как в вакууме, так и при постоянном давлении водяных паров ( $P_{H_2O}$ ) от 0 до ~18 мм рт. ст. Скорость дегидратации I увеличивается с повышением т-ры от 40 до 60° и резко падает с увеличением  $P_{H_2O}$ , достигая миним. значений: при 40° — для  $P_{H_2O} \sim 4$  мм рт. ст., при 50° ~ 8 мм рт. ст., при 60° ~ 12 мм рт. ст. При дальнейшем росте  $P_{H_2O}$  до ~18 мм рт. ст. скорость дегидратации I слабо возрастает. Продукты разложения I содержат 1—4 молекулы  $H_2O$ ; при  $P_{H_2O}$  выше 7 мм рт. ст. разложение идет с индукционным периодом, продукты р-ции кристаллические. Скорость разложения II проходит через резкий максимум. При малых  $P_{H_2O}$  индукции онного периода не наблюдается. С. Киперман

**7563. Поверхностные реакции.** В. Сорбция ионс серебра безольным углем и углем, покрытым пленкой металлического серебра. Ленинский Л. К., Нургалеева М. Н., Страхова Г. В., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 2, 286—294

Изучена сорбция AgF безольным сахарным крупнопористым углем. Большая часть AgF сорбируется необратимо. Скорость восстановления AgF до серебра различна на разных участках угля и зависит, по мнению авторов, от степени окисленности поверхности угля. Ag может быть удалено с поверхности угля обработкой конц.  $HNO_3$  или HF. По мнению авторов, обратимо сорбируемая часть представляет собой молекулярно адсорбированное AgF на поверхности Ag. Равновесная адсорбция AgF на угле, покрытом пленкой Ag, подчиняется ур-нию мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Предыдущие сообщения см. Z. phys. Chem., 1936, A176, 303; Acta phys.—chim. URSS, 1939, 10, 175; 1946, 21, 1089; Ж. физ. химии, 1950, 24, 224. О. Крылов

**7564. Поверхностная диффузия ртути в слове и влияние термообработки.** Герцрикен С. Д., Быховский А., Наук. зап. Київск. ун-та, 1955, 14, № 8, 87—90

Показано, что энергия активации  $E$  поверхностной диффузии Hg в неотожженном сплаве Sn + 1 ат. % Sb равна 12 600 ккал/г-атом; в сплаве, отоженном 5 час. при 200° 20 200—21 800 ккал/г-атом; в неотожженном сплаве Sn + 0,5 вес. % Bi 8200—8600 ккал/г-атом; в том же сплаве, отоженном в течение 4 часа при 200° 22 700—27 000 ккал/г-атом. Отжиг чистого Sn не приводит к увеличению  $E$ .  $E$  поверхностной диффузии Hg в сплаве (в вес. %) 99 Sn + 1 Zn равна 11 700—12 000 ккал/г-атом и почти не отличается от  $E$  для чистого Sn (Герцрикен С., Быховский А., Тр. физ. фак-та

КТУ, 1952, № 6). Авторы считают, что полученные результаты доказывают гомофильность Sb и Bi по отношению к Sn и не доказывают гомофильность Zn по отношению к Sn. О. Крылов

**7565. Кинетика карбонизации угля в пластическом состоянии.** Фицджералд (The kinetics of coal carbonization in the plastic state. Fitzgerald D.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 3, 362—369 (англ.)

Изучена кинетика образования так называемого «полукокса» из 10 образцов различных конусующихся углей при 394—448°. В процессе коксообразования в течение первых минут текучесть ( $S$ ) угля сильно возрастает, и уголь переходит в пластич. состояние (1-й период). После достижения максимума  $S$  lg  $S$  линейно падает с ростом времени (2-й период). Предположено, что коксообразование есть сумма двух последовательных хим. р-ций, протекающих по первому порядку: образования жидкого угля в 1-й период и образования полукокса во 2-й период с непрерывным выделением летучих. Наклон линейной части кривой  $\lg S - t$  пропорционален константе скорости. Вычисленные значения энергии активации для различных образцов для 1-го периода при 397—415° 56—61 ккал/моль, для 2-го периода при 394—448° 47—55 ккал/моль. О. Крылов

**7566. О механизме процесса электрографитирования углей, электродов и электроугольных изделий.** Крылов В. Н., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 2, 210—217

Проведено спектрографич. и рентгенографич. исследование термоантрацита, нефтяных коксов, природного графита и искусств. графита для электродов. Исходные углеродистые материалы, содержащие Н, О, N и S, уже обладают зачатками структуры, характерной для графита. При графитировании происходит фазовые превращения с сохранением ориентационного и структурного соответствия. Появление структуры графита наблюдается при прокаливании углеродистых материалов выше 1600°; при графитировании углей и труднографитируемых материалов необходимо применять т-ру графитирования 2600—3000° и высокие давления. Получаемый в дуге электрографит отличается от природного меньшей величиной кристаллов и большим кол-вом загрязнений. Графитирование затруднено в присутствии примесей, адсорбируемых углеродистым материалом. Автор считает, что полученные им результаты подтверждают принцип бездиффузионных фазовых превращений в твердых телах (Курдюмов В. Г., Докл. АН, 1948, 60, 1543). О. Крылов

**7567. Изучение реакции сероводорода с окислами железа.** II. Сульфидирование ромбоэдрической полторной окиси. Факторы, определяющие реакционную способность. Мишель, Лилен, Лансен. III. Реакционная способность безводных и водных окисей железа. Явление оживления. Мишель (Etude de la réaction de l'hydrogène sulfuré sur les oxydes de fer. II. Sulfuration du sesquioxyde rhomboédrique. Facteurs de la réactivité. Michel André, Lilen Charles, Lensen Maurice. 3<sup>e</sup> partie. Réactivité des oxydes de fer anhydres et hydratés. Le phénomène de revivification. Michel A.), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 2, 283—286; № 453—455 (франц.)

II. Изучен временной ход поглощения  $H_2S$  приготовленными различными методами препаратами  $Fe_2O_3$ . Образцы сильно различаются по окраске, величине поверхности, а также по реакционной способности. Обработка  $Fe_2O_3$  кипячением с водой или с р-рами NaCl, NaOH при атмосферном или повышенном давлении приводит к уменьшению поверхности (от 184 до 22 м<sup>2</sup>/г), увеличению максим. и среднего радиусов пор (от 20 н 5 А до 200 и 60 А соответственно) и к уменьшению



реакционной способности, по мнению авторов, вследствие рекристаллизации.

III. Исследовалась активность в отношении р-ции связывания  $H_2S$  различных образцов магнетита  $Fe_3O_4$ , препаратов полуторной окиси железа, полученных окислением образцов, описанных в части II, а также закиси железа и гидратов  $\alpha-Fe_2O_3 \cdot H_2O$  и  $\gamma-Fe_2O_3 \cdot H_2O$ . Показано сильное влияние способа приготовления образцов на их активность. При обработке образовавшихся сульфидов струей воздуха образуются гидраты  $\alpha$ - и  $\gamma-Fe_2O_3 \cdot H_2O$  и происходит «оживление» контактной массы по отношению к связыванию  $H_2S$ , причем активность часто превышает исходную. «Оживление» проходит значительно легче, если проводить его сразу после окончания процесса связывания  $H_2S$ , до того, как успеет произойти рекристаллизация сульфида. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 22238.

В. Вассерберг

7568. Об ответе М. М. Павлюченко на критику его представлений о механизме реакций твердых веществ. Ерофеев В. В., Вестн АН БССР, Сер. физ.-техн. н., Изв. АН БССР, Сер. физ.-техн. н., 1956, № 1, 141—145

Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1956, 42689

7569. К вопросу механизма гетерогенных реакций. Павлюченко М. М., Вестн АН БССР, Сер. физ.-техн. н., Изв. АН БССР, Сер. физ.-техн. н., 1956, № 1, 147—152

Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1956, 67870

7570. Ответ С. В. Маркевичу. Павлюченко М. М., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 6, 1400—1401

Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1956, 74426

7571. Избирательное окисление сплавов серебра с магнием в парах воды. Хирашима (Selective oxidation of silver-magnesium alloys in water vapor. Hirashima Masaki), J. Appl. Phys., 1956, 27, № 1, 95—96 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 57359.

7572. Разложение  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  в электронном микроскопе. Толбот (Decomposition of  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  in the electron microscope. Talbot J. H.), Brit. J. Appl. Phys., 1956, 7, № 3, 110, 113 (англ.)

Электроннографическое исследование препарата  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , помещенного в электронный микроскоп и облучавшегося при очень малой интенсивности электронного пучка, показывает, что под влиянием отдачи происходит переход указанного в-ва в безводн.  $CaSO_4$ . Воздействие сильного электронного пучка вызывает увеличение прозрачности образца и разложение его на  $CaS$  и  $CaO$ .

И. Третьяков.

7573. Термическое разложение гидрида олова. Тамару (The thermal decomposition of tin hydride. Tamari Kenzi), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 5, 610—612 (англ.)

В статич. системе изучена кинетика разложения  $SnH_4$ . В стеклянном сосуде наблюдается значительный индукционный период, после которого р-ция протекает автокаталитически на пленке образовавшегося  $Sn$ . В дальнейшем рассматривается только гетерог. стадия. Р-ция 1-го порядка относительно  $SnH_4$ , скорость ее не зависит от  $P_{H_2}$ , энергия активации при 35—100°  $E = 9,1$  ккал/моль. Скорости р-ций разложения  $SnH_4$  и  $SnD_4$  при 60° относятся, как 1,7 : 1. Образование  $HD$  не наблюдалось ни при выдерживании смеси  $H_2 + D_2$  над пленкой  $Sn$  при 60°, ни при разложении  $SnD_4$  в атмосфере  $H_2$ , по было отмечено при одновременном разложении смесей  $SnH_4 + SnD_4$ . Малые кол-ва  $O_2$  тормозят р-цию, по мнению автора, вследствие образования оксидной пленки на  $Sn$ . Автор считает, что лимитирующий стадией р-ции является хемосорбция  $SnH_4$  на поверхность  $Sn$ .

В. Вассерберг

7574. Реакция четыреххлористого титана с водородом при контакте с различными огнеупорами. Кубашевский, Вилла, Денч (The reaction of titanium tetrachloride with hydrogen in contact with various refractories. Kubaschewski O., Villa H., Dench W. A.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 2, 214—222 (англ.)

Газовая смесь  $H_2 + TiCl_4$  пропускалась при 800—1700° над пластинками  $Ni$  или над порошками графита,  $Al_2O_3$  или технич. алумосиликата марки «Пифагор».

Для вычисления константы равновесия  $K$  р-ции  $2H_2 + TiCl_4 = Ti + 4HCl$  были введены поправки на термодиффузию, образование  $TiCl_3$  в горячей зоне и коэфф. активности  $Ti_{a_{Ti}}$  в твердой фазе. Для сплавов  $Ni_3Ti-Ni$  экспериментально определена теплота растворения  $Ti$   $Q = 34 \pm 0,9$  ккал/г-атом  $Ti$  и рассчитан  $a_{Ti}$ . Для графита  $a_{Ti}$  определен по литературным данным об образовании карбида  $TiC$ . После введения поправок эксп.

значения  $K = a_{Ti} P_{HCl}^4 / P_{TiCl_4} P_{H_2}^2$  совпадают со значениями  $K$ , рассчитанными по термодинамич. данным. Результаты опытов показывают, что  $Ti$ , полученный при восстановлении  $TiCl_4$  водородом, быстро реагирует при 800—1200° с  $Ni$ , при 1050—1350° с графитом, при 1100—1400° с  $Al_2O_3$  и алумосиликатом с образованием  $Ti_2O_3$ . Сделан вывод, что обычные огнеупоры нельзя использовать в контакте с  $Ti$  выше 1000°.

О. Крылов

7575. Наблюдения изменений вторичной структуры с помощью изотерм сорбции. Зандер (Beobachtung von Sekundärstrukturänderungen durch Sorptionsisothermenreihen. Sander Helfrid), Chem. Technik, 1956, 8, № 5, 274—279 (нем.)

Динамич. методом (Brölz W., Spengler H., Brennstoff-Chemie, 1950, 31, 97) получены изотермы адсорбции бензола и структурные кривые для смесей силикагелей разной пористости, для активной окиси алюминия (в зависимости от ее термич. обработки при 200—1000°) и для окисномolibденового катализатора, нанесенного на окись алюминия (9,7—12%  $MoO_3$ ), в зависимости от образующегося на нем слоя углерода после переработки нефтяных масел. Рассчитанные характеристики пористой структуры изученных катализаторов согласуются с полученными другими методами. В случае окисномolibденового катализатора объем пор уменьшается пропорционально отложению углерода, которое в основном происходит в начале работы катализатора. Коксообразование тем меньше, чем ниже т-ра при работе катализатора, чем выше давление  $H_2$ , чем меньше содержание  $MoO_3$  и чем меньше диаметр пор. По мнению автора, описанным методом можно изучать изменения вторичной структуры катализаторов при старении.

С. Киперман

7576. Статистический анализ работы гетерогенного реактора в динамическом режиме Кнудсена. Ле-Гофф (Analyse statistique du fonctionnement d'un réacteur hétérogène en régime dynamique de Knudsen. Le Goff Pierre), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, 53, № 4, 359—368 (франц.)

Проведен статистич. анализ работы короткого гетерогенного реактора в динамич. режиме Кнудсена. С помощью представления о вероятностях трех процессов: попадания молекулы при ударе на реакционноспособную (каталитич.) поверхность  $P_s$ , попадания молекулы на инертную поверхность  $P_w$  и вылета молекулы из реактора  $P_q$  выведено выражение для производительности короткого реактора в режиме Кнудсена:  $B = P_s b / (1 - P_q)(P_q + P_s b)$ , где  $b$  — вероятность реагирования молекулы при ее ударе об активную поверхность. Приведены методы вычисления  $b$  в предположении адсорбционного механизма Лэнгмюра и при использовании

эмпирич. ур-ния скорости гетерогенной р-ции. Вычислено значение среднего свободного пробега в гетерогенном реакторе  $l_m$ ; показано, что даже при низких «кнудсоновских» давлениях ( $l_m < \lambda_m$ ), где  $\lambda_m$  — длина среднего свободного пробега в газе, часто нельзя пренебрегать столкновениями в газовой фазе. Если  $l_m > \lambda_m$ , расстояние между двумя столкновениями молекулы со стенок оценивается выражением  $z_m = (3\pi/4)(l_m/\lambda_m)^2$ .

Полученные теоретич. выражения применены для анализа эксперимент. данных по разложению метана, этана, пропана и *n*-бутана на угольных и Pt-нитях при давл. 0,1 мм рт. ст., *t*-ре 1050—1800° и расходе газа 38 мл НТД в час (Belchetz L., Trans. Faraday Soc., 1934, 30, 170; Belchetz L., Rideal E. K., J. Amer. Chem. Soc., 1935, 57, 1168, 2466). О. Крылов

**7577. Об экспериментальных методах изучения механизма газовых реакций на поверхности металлов. Описание установок с использованием масс-спектрометра. Ле-Гофф** (Sur les méthodes expérimentales d'étude du mécanisme des réactions de gaz à la surface des métaux. Description d'un montage utilisant un spectromètre de masse. Le Goff Pierre), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, 53, № 4, 369—379 (франц.)

Разобраны преимущества и недостатки статич. и динамич. методов исследования газовых р-ций на гладких поверхностях. Показано, что лучшим методом изучения кинетики быстрых гетерог. р-ций с образованием нестойких промежуточных продуктов является динамич. метод с использованием масс-спектрометра в качестве газоанализатора при стационарном давл.  $\sim 10^{-5}$  мм рт. ст. Описаны улучшенные конструкции нового источника масс-спектрометра и реактора с металлич. ленточным катализатором, нагреваемым до высоких *t*-р. С помощью теории коротких гетерог. реакторов, функционирующих в режиме Кнудсена (см. пред. реф.), разработана теория масс-спектрометрич. метода определения скорости очень быстрых гетерог. р-ций, а также идентификации и в некоторых случаях количественного определения нестойких промежуточных продуктов (напр. свободных радикалов). О. Крылов

**7578. Проблема энергетической аккомодации молекул при гетерогенных газовых реакциях на твердых телах. Ле-Гофф** (Le problème de l'accommodation énergétique des molécules, dans les réactions hétérogènes de gaz sur les solides. Le Goff Pierre), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, 53, № 4, 380—388 (франц.)

Показано, что, если *t*-ра газовых молекул ( $T_0$ ), ударяющихся о поверхность катализатора, меньше *t*-ры поверхности ( $T_s$ ), процесс аккомодации приводит к увеличению внутренней энергии адсорбированной молекулы. Указывается, что для вычисления истинной энергии активации по ур-нию Аррениуса нужно использовать значение «внутренней» *t*-ры:  $T_i = T_0 + a_i (T_s - T_0)$ , где  $a_i$  — коэфф. аккомодации; подставляя же в ур-ние Аррениуса значения  $T_s$ , получают заниженные значения скорости р-ции. В ряде случаев кажущаяся прямолинейная зависимость между  $\lg k$  и  $1/T_s$ , наблюдаемая на опыте, объясняется малой точностью эксперимента и наложением побочных факторов. При последовательных ударах о реакционную поверхность молекула накапливает внутреннюю энергию, и для вычисления  $T_i$  необходимо использовать значение «среднего коэфф. аккомодации»:  $a_{im} = a_i / [1 - P_{ss}(1 - a_i)]$ , где  $P_{ss}$  — вероятность попадания молекулы из одной точки реакционной поверхности в другую (РЖХим, 1957, 7:71). Поэтому, в случае шероховатой поверхности, скорость

р-ции значительно возрастает. Анализ с этой точки зрения данных Кубокавы (Kubokawa M., Rev. Phys. Chem. Japan, 1937, 11, 82) по разложению  $\text{CH}_4$  при 10 мм рт. ст. на Pt-нити, накаливаемой до 1473° K, по мнению автора, показал, что активация Pt при прогревании в  $\text{O}_2$  связана с сильным разрыхлением ее поверхности. В случае реакторов, представляющих собою сосуд из инертного материала, в центре которого помещена металлич. нить со слабым рельефом, обычно можно принять  $T_0 = t$ -ре стенки и  $a_{im} = a_i$ . О. Крылов

**7579. Определение константы скорости диссоциации водорода на поверхности палладия из данных по диффузии через палладий. Казанский В. Б., Мардашевский Р. Е., Струнин В. П., Воеводский В. В., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 4, 821—826**

Точное решение ур-ния диффузии  $\text{H}_2$  через Pd с учетом обратного процесса диссоциации — рекомбинации на поверхности металла позволило связать колич. характеристики процесса диффузии с константами скоростей элементарных процессов. Исследована диффузия  $\text{H}_2$  через Pd-капилляр с толщиной стенок 0,3 мм, при 140—200° и давл. 100—600 мм рт. ст. Определена константа скорости диссоциации  $\text{H}_2$  на поверхности  $k_0 = 10^4 \cdot \exp(-13\,000/RT)$  см<sup>-2</sup> сек<sup>-1</sup>. Метод расчета и результаты подтверждены опытами по исследованию  $\text{H}_2$ -D<sub>2</sub> обмена на Pd. Совпадение данных обеих серий опытов приводит к выводу о том, что при 140—160° на Pd р-ция  $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$  протекает по диссоциативно-ассоциативному механизму. В. Воеводский

**7580. Исследование автокаталитических реакций на поверхностях раздела. Шваб, Ритмайер** (Untersuchung autokatalytischer Grenzflächenreaktionen. Schwab Georg-Maria, Riethmayer Siegfried), Z. phys. Chem. (BRD), 1956, 7, № 5-6, 342-359 (нем.)

Методом взвешивания на пружинных кварцевых микровесах исследовалась кинетика р-ции окисления хлором  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{TiCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{CuCl}$  при 42—160°. Кинетич. кривые проходят через резкий максимум, причем на восходящих частях кривых скорость р-ции прямо пропорциональна величине навески и обратно пропорциональна крупности зерен, а на нисходящих ветвях не зависит от этих величин. Во всех случаях отмечается небольшой индукционный период. Кол-во в-ва, образовавшегося к моменту времени *t*, равно  $x_t = kt^3$ . Характер кинетич. кривых авторы объясняют, предполагая, что первоначально образуются зародыши продуктов р-ции, которые затем разрастаются (в случае  $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{TiCl}$  — анизотропно) и на определенной стадии начинают мешать друг другу. Расчетным путем авторы находят, что число зародышей составляет  $4 \cdot 10^7/\text{см}^2$ , т. е. среднее расстояние между ними  $\sim 0,18 \cdot 10^{-3}$  см, что близко к величине участков со значительными нарушениями структуры в кристаллах. По-видимому, такие участки и подвергаются действию хлора в первую очередь. Рентгенографически показано, что р-ция между  $\text{Cl}_2$  и  $\text{TiCl}_3$  проходит через стадии  $\text{TiCl}_3 \rightarrow \text{TiCl}_3 \cdot 3\text{TiCl} \rightarrow \text{TiCl}_3 \cdot \text{TiCl}$  без образования других промежуточных продуктов. В. Вассерберг

**7581. Протекание химических реакций в «кипящем» слое. Лавровский К. П., Розенталь А. Л., Тр. Ин-та нефти АН СССР, 1956, 8, 94—99**  
Рассмотрены основные закономерности протекания р-ций в «кипящем» слое (системе, состоящей из газа и движущихся пылевидных частиц катализатора или другого в-ва) и разобрано влияние перемешивания на распределение конечных реагентов по длине слоя. Для гетерог. р-ций *n*-го порядка, идущих без изменения объема, показано, что при прочих равных условиях усиление перемешивания понижает степень превращения

и притом тем сильнее, чем больше  $n$ . В условиях отравления катализатора перемешивание повышает степень превращения; при одновременинном протекании нескольких р-ций в кипящем слое увеличение перемешивания приводит к выравниванию выходов продуктов за счет более сильного торможения более быстрых р-ций.

С Киперман

**7582.** Сравнительная активность окисей, сульфидов и селенидов Ni, Zn и Cr в реакции каталитического разложения изопропилового спирта. Рубинштейн А. М., Куликов С. Г., Захаров Б. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 5, 587—595

Величина уд. поверхности  $\sigma$  и фазовый состав катализаторов NiO, NiS, NiSe, ZnO, ZnS, ZnSe, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrSe, NiO — ZnO, NiS — ZnS, NiSe — ZnSe определялись до и после проведения на них разложения абс. изопропилового спирта. Р-ция протекала в проточной системе в присутствии 10 мл катализатора с размерами зерен  $1,5 \times 5$  мм при объемной скорости  $i_{\text{абс}}\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$   $0,6 \pm 0,02$  часа<sup>-1</sup> и  $t$ -рах 245—340°.  $\sigma$  и фазовый состав сульфидных и селенидных катализаторов сильно изменяются в условиях разложения спирта. Происходящее при этом выделение H<sub>2</sub>S или H<sub>2</sub>Se приводит к резкому изменению избирательности действия катализаторов (из дегидрирующих они становятся дегидратирующими). По активности при изученной р-ции эти катализаторы могут быть расположены в ряды: NiO > NiS > NiSe; ZnS > ZnO > ZnSe (при 340°); CrS > CrSe > Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В аналогичный ряд по активности располагаются и смешанные Ni — Zn — катализаторы.

В. Вассерберг

**7583.** Об активности окисей, сульфидов и селенидов Ni, Cr и Zn в реакциях восстановления нитробензола и избирательного гидрирования диолефина в олефин. Рубинштейн А. М., Дулов А. А., Куликов С. Г., Прибыткова Н. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 5, 596—603

Исследовалась каталитич. активность окисей, сульфидов и селенидов Ni, Zn и Cr при восстановлении нитробензола в анилин и при избирательной гидрогенизации бутадиена в бутулен. Р-ции проводились в проточной системе при 220—300° и 200—300° и объемных скоростях 0,24 и 10 час.<sup>-1</sup> соответственно. При обеих р-циях активность  $a$  падает в ряду Ni > Cr > Zn, у Ni-катализаторов  $a$  уменьшается в ряду NiS > NiSe > NiO, у хромовых — в ряду CrSe > CrS > Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. По мнению авторов, наблюдавшиеся ими изменения активности и избирательности при переходе от О-к S- и Se-производным можно объяснить на основе мультиплетной теории катализа.

В. Вассерберг

**7584.** Гетерогенный обмен на полифре радиоактивным хлором<sup>36</sup> между хлористым водородом и хлористым металлом. Кукелберге, Френне, Гослен (Echange hétérogène sur tungstène du chlore<sup>36</sup> radioactif entre l'acide chlorhydrique et le chlorure de méthyle. Coeckelbergs R., Frennet A., Gosselain P. A.), Bull. Soc. chim. belges, 1956, 65, № 3-4, 229—244 (франц.; реф. англ.)

Изучена кинетика изотопного обмена хлором Cl<sup>36</sup> между HCl и CH<sub>3</sub>Cl на полученных испарением в вакууме пленках W при 262,2° и давл. 4—300 мм. рт. ст. Скорость р-ции ( $v$ ) пропорциональна кол-ву конденсированного W до  $15 \text{ мг W}$  на  $100 \text{ см}^2$  поверхности, а при увеличении кол-ва W стремится к насыщению;  $v$  возрастает в течение р-ции обмена. После предварительной обработки CH<sub>3</sub>Cl  $v$  падает, а после обработки HCl несколько возрастает;  $v$  пропорциональна давлению CH<sub>3</sub>Cl и проходит через максимум с ростом давления HCl. Масс-спектрометрич. методом показано, что после обработки CH<sub>3</sub>Cl на W образуется CH<sub>4</sub>, а после обработки HCl или HCl + CH<sub>3</sub>Cl — только H<sub>2</sub>. По-

казано, что механизм р-ции можно объяснить обменом между первоначально образованными центрами W — Cl и физически адсорбированными CH<sub>3</sub>Cl и HCl, хотя ур-ние скорости р-ции  $v = 0,423 \cdot 10^{-9} [\text{HCl}] \times [\text{CH}_3\text{Cl}] / \{1 + 0,065 [\text{HCl}] + 0,0015 [\text{CH}_3\text{Cl}]\}^2$  по форме аналогично ур-нию, соответствующему механизму Лэнгмюра — Хиншельвуда.

О. Крылов

**7585.** Роль щелочных сульфатов в ванадиевых катализаторах для окисления сернистого газа. Танди (The role of alkali sulphates in vanadium catalysts for sulphur dioxide oxidation. Tandy G. H.), J. Appl. Chem., 1956, 6, № 2, 68—74 (англ.)

При 380—600° изучено влияние равновесных смесей SO<sub>2</sub> + SO<sub>3</sub> + воздух (полученных из смесей 5% SO<sub>2</sub> + 95% воздуха) на хим. состав смесей сульфатов щел. металла + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. В смесях 2, 5 моля M<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 моль V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (где M = Na, K, Rb или Cs), при 440—600° образуется жидкость, содержащая соединение V, растворенное в смеси M<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + M<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Точка плавления смесей V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ~440°, с K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ~400°, с Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ~410°, с Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ~380°. Степень восстановления V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> остается постоянной в смеси с Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> от 550 до 480°, с K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> от 600 до 440° и с Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> от 520 до 410°. Ниже этих предельных  $t$ -р степень восстановления V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в смесях с сульфатами Na, K и Cs сильно растет. Смесь Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> поглощает SO<sub>2</sub> до состава, соответствующего Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и VOSO<sub>4</sub>. Смесь K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> поглощает добавочное кол-во SO<sub>2</sub> ниже 420°, образуя твердую смесь. При 380—470° смеси V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> могут поглощать большие кол-ва SO<sub>2</sub> до состава M<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>10</sub>. С ростом процента V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в смеси Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> степень восстановления V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> падает, а увеличение веса растет, в смеси K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> степень восстановления растет, а увеличение веса падает до минимума при молярном отношении 2,5 : 1, соответствующем промышленному катализатору. Предполагается, что промотирующие добавки щелочей к V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> стабилизируют его в пятивалентном состоянии.

О. Крылов

**7586.** Скелетные серебряные катализаторы для окисления этилена в окись этилена. Камброн, Александер (Skeletal silver catalysts for the oxidation of ethylene to ethylene oxide. Cambron A., Alexander W. A.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 5, 665—671 (англ.)

Активность скелетных Ag-катализаторов (K), приготовленных из сплавов Ag с Ca, Mg, Li, Sr, Ba, Zn, Al, La или Ce, изучалась при окислении этилена в проточной системе при 263—285° и скорости пропускания C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 2 л/час. Металлы удалялись из сплавов с Ag кипячением с уксусной, лимонной или муравьиной к-тами после предварительного активирования окисляющими агентами или обработкой в автоклаве в присутствии органич. в-в. Наиболее высокой активностью и стабильностью обладают K, полученные из сплавов Ag — Ca; при исходном содержании Ca до 10,3%, после 10—20 дней работы выход окиси этилена достигает 47%, селективность — 67,8%. Предварительное нагревание K при  $t$ -ре р-ции в атмосфере CO<sub>2</sub>, воздуха, водяного пара, этилена или H<sub>2</sub> в течение недели приводит к более быстрой его активации. Почти такая же активность наблюдается у K, полученных на основе сплавов Ag — Ba. Активность других K ниже и менее устойчива. K, приготовленные на основе тройных сплавов Ag — Ca — Mg, обладают высокой активностью при исходном содержании Ca 9,3—11,6% и Mg 2,5—5,0%. Испытанные в качестве промоторов Cu, Mn, Pt, Ni, Zn, Cd, Hg, Sn, Ce, La, CaO и CaCO<sub>3</sub> не дали положительных результатов, NaCl, NaF, MgCl<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub> в больших кол-вах отравляют K. Введение 10—15% этана в реакционную смесь снижает селективность K.

С. Киперман



**7587. Каталитическое окисление этилена в окись этилена на монокристаллах серебра. Каммер** (The catalytic oxidation of ethylene to ethylene oxide over single crystals of silver. Kummer J. T.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 5, 666—670 (англ.).

Окисление этилена в циркуляционной системе при постоянном давлении  $O_2$  162 мм рт. ст. при 185 и 210° протекает на разных гранях монокристалла Ag и на поликристаллич. Ag с приблизительно одинаковой скоростью, с энергией активации 22 400—25 100 кал/моль. Отравление монокристалла Ag сероокисью углерода или хлористым метилом снижают скорость процесса, увеличивая его селективность. Опыты с отравлением хлористым водородом дали неопределенные результаты. По мнению автора, полученные данные подтверждают предположение (Twigg G. H., Trans. Faraday Soc., 1946, 42, 284) о том, что скорость процесса сравнима со скоростью адсорбции кислорода.

С. Киперман

**7588. Реакция изомеризации — диспропорционирования крезолов и ксилолов, катализируемая алюмосиликатами. Гивен** (Silica-alumina catalysed isomerization-disproportionation of cresols and xylenols. Given P. H.), Chemistry and Industry, 1956, № 23, 525—526 (англ.).

Автор предлагает возможный механизм р-ции, сводящийся к тому, что реагирующее в-во образует с протоном катализатора протон-алкилфеноловый комплекс. Вследствие наличия положительно заряженного атома O в этом комплексе, различные положения в бензольном ядре становятся неравноценными и облегчается отрыв метильных групп, находящихся в орто- или пара-положениях. Автор считает, что такая стадия ионизации является общей для всех р-ций подобного типа, протекающих поэтому по ионно-цепному механизму. Собственные данные автора, показавшего, что диспропорционирование 3 : 4 ксилола с образованием триметилфенола имеет обратимый характер (причем получается также и 3 : 5 ксилол), находятся в согласии с предложенным механизмом р-ции. В. Вассерберг

**7589. Об изменении активности и избирательности алюмосиликатных катализаторов. Щекин В. В., Молчанова С. И., Антонова А. И., Тр. Ин-та нефти АН СССР, 1956, 8, 107—113**

Активность синтетич. алюмосиликатного катализатора (К) при его закоксовывании снижается сильнее в отношении р-ции перераспределения водорода в циклогексене (1), чем в отношении изомеризации циклогексена (2). Предварительное отравление К пиридином или хинолином снижает содержание пентаметиленов в продуктах р-ции в большей степени, чем закоксовывание К. Уменьшение размеров пор К более благоприятно для (1), чем для (2). Отмечено, что изменение селективности при закоксовывании К может быть обусловлено внешне-диффузионными осложнениями или преимущественным выходом из строя мелких пор. Авторы рекомендуют для получения максим. выходов продуктов изомеризации применять крупнопористый К. Описан метод колич. определения пяти- и шестичленных цикланов и цикленов в их смеси. С. Киперман

**7590. Исследование адсорбционным методом старения силикатных катализаторов при прокаливании и обработке паром. Манкаш Е. К., Молчанова С. И., Щекин В. В., Тр. Ин-та нефти АН СССР, 1956, 8, 120—130**

Изучались изменения поверхности, пористой структуры, а также активности различным образом приготовленных алюмосиликатных и магний-алюмосиликатных катализаторов после их прокалывания и обработки водяным паром при 750°. Наблюдалось резкое уменьшение уд. поверхности  $S$  и объема пор, увеличение среднего и преобладающего радиусов пор и па-

дение активности катализаторов при крекинге газойля при 450°. При прокалывании без последующей обработки паром  $S$  уменьшается, но размеры пор почти не изменяются. В результате обработки паром энергия активации увеличивается от 8200—10 000 до 15 300—16 400 кал/моль. Отмечено, что падение активности катализаторов после обработки паром происходит как вследствие уменьшения  $S$ , так и вследствие фазовых превращений.

С. Киперман

**7591. Изучение процесса каталитической гидрополимеризации ацетилена в дивинил над палладиевым катализатором. Горин Ю. А., Дерягина Н. Л., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 4, 1087—1097**

Гидрополимеризация ацетилена изучалась в проточной системе при  $t$ -рах 180—450°, временах контакта 0,24—3,4 сек., конц-ях  $H_2$  0—80 об. % над Pd-катализаторами, нанесенными на глину (0,1—10% Pd). В отсутствие водорода  $C_2H_2$  не изменяется при пропускании над катализатором, в присутствии  $H_2$  образуются этилен, этан, дивинил,  $n$ -бутен, а также изобутен, метан, гексадиен-2,4 и бензол. Р-ция делается заметной при конц-ии  $H_2 \sim 12\%$ , с повышением конц-ии  $H_2$  степень превращения и выход  $C_4H_8$  увеличиваются, выход  $C_4H_6$  уменьшается. Кривые зависимости образования  $C_2H_4$ , а также  $C_4H_8 + C_4H_6$  от начальной конц-ии  $H_2$  имеют одинаковую форму и проходят через максимум при конц-ии  $H_2 \sim 50\%$ . Уменьшение времени контакта приводит к увеличению выхода  $C_4H_6$  и уменьшению до нуля выхода  $C_4H_8$ . Выход  $C_4H_8 + C_4H_6$  повышается при увеличении содержания Pd до 1%. Введение в катализатор полимеризующих агентов ( $H_3PO_4$ , фосфат меди, хлористый кобальт, синтетич. алюмосиликат) не влияет на р-цию. Авторы считают, что дивинил является первичным продуктом каталитич. гидрополимеризации, а  $C_4H_8$  — вторичным. В соответствии с теорией полугидрированного состояния предполагается промежуточное образование адсорбированных винильных радикалов с их последующим взаимодействием или гидрированием.

С. Киперман

**7592. О применении никелевого катализатора в реакции Кижнера разложения гидразонов. Шуфкин Н. И., Грушко И. Е., Бельский Н. Ф., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 5, 622—624** Исследовалось каталитич. разложение гидразонов циклогексенилциклогексаноа и  $\alpha$ -ацетилфурана в присутствии платинированного глинозема (20% Pt), восстановленного никель-глиноземного катализатора (30% Ni) или Ni-черни. Найдено, что по выходам продуктов р-ции мелкодисперсные Ni-катализаторы почти не уступают платиновым. В. Вассерберг

**7593. Алюминиевые кольца Рашига как восстановительное средство. Вольф** (Raschig-Ringe aus Aluminium als Reduktionsmittel. Wolf A. N. O.), Angew. Chem., 1956, 68, № 4, 152 (нем.)

Показано, что при восстановлении метилизобутилкетона в смеси с циклогексиламином выход 2-метил-4-циклогексиламинопентана в спир. р-ре в присутствии колец Рашига из Al, размерами  $6 \times 5 \times 0,3$  или  $8 \times 6 \times 0,5$  мм значительно больше, чем в присутствии обрезков Al.

О. Крылов

**7594. Алюминиевые кольца Рашига как восстановительное средство. Зиверт** (Raschig-Ringe aus Aluminium als Reduktionsmittel. Sievert G.), Angew. Chem., 1956, 68, № 10, 355 (нем.)

По поводу использования алюминиевых колец Рашига как восстановительного средства (см. пред. реф.) указывается, что для этой цели вполне пригодны также спирали или кольца из Al-проволоки проходящего диаметра.

А. Ш.

**7595 К. Кинетика реакций в газовой фазе. Шомхедь** (Reakció kinetika a gáztechnikában. Konden

záción számítások. Somhegyi Károly. Budapest, Mérnöki Továbbképző Int. előadásorozatából, 1956, 72 l., 15 ft.) венгр.)

- 7596 Д. Кинетика обменной реакции между двумя валентными состояниями церия. Парчен (Kinetics of the exchange reaction between two oxidation states of cerium. Parchen Frank R., Jr. Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1955), Iowa State Coll. J. Sci., 1956, 30, № 3, 425—427 (англ.)

Путем применения радиоактивного изотопа Ce изучена кинетика р-ции обмена электроном  $Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$  в р-ре перхлората. Разделение реагентов по ходу р-ции осуществлялось экстратированием Ce (4+) три-н-бутил-фосфатом. Скорость р-ции (R) следует ур-нию:  $R = k' [Ce(4+)] \times [Ce(3+)] + k'' [Ce(4+)]^2 [Ce(3+)]$  (1). Предположение, что с  $Ce^{3+}$  реагирует не ион  $Ce^{4+}$ , а его гидролизированные формы, приводит к ур-нию (1). Реакционная способность возрастает в ряду  $Ce^{4+} < Ce(OH)^{3+} < Ce(OH)_2^+ < Ce(OH)_3$ . Р-ция  $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$  не катализируется платиной, платиновой чернью, светом,  $O_2$  и поверхностью стекла или полиэтилена.

Г. Королев

- 7597 Д. Изотопный обмен в соединениях жирного ряда со структурными дефектами. Грюттер (Über Isotopenaustausch in Fettkörperverbindungen mit strukturbedingter Fehlordnung. Grütter Willy Fritz. Diss. phil-naturw., Bern., 1955, Maschinenschr.), Schweiz. Buch., 1955, B55, № 5, 226 (нем.)

- 7598 Д. Кинетика разложения апатита и кальцита кислотами. Южная Е. В. Автореф. дисс. канд. хим. н., Научн. ин-т по удобр. и инсектофунгицидам, М., 1956

- 7599 Д. Сорбция электролитов окисью и гидроокисью меди. Хомка Э. С. Автореф. дисс. канд. хим. н., Латв. ун-та, Рига, 1956

- 7600 Д. Кинетика обменной реакции мanganat — перманганат-ион. Шеппард (The kinetics of the manganate — permanganate exchange reaction. Sheppard John Clarence. Doct. diss., Washington Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 8, 1327 (англ.)

- 7601 Д. Кинетика гидрогенизации  $\alpha$ -метилстирола на неподвижных катализаторах. Бабкок (Kinetics of the hydrogenation of alpha-methylstyrene in fixed beds. Babcock Byron Dale. Doct. diss., Univ. Wisconsin, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 12, 2496—2497 (англ.)

- 7602 Д. Скорость конденсации ацетона в окись мезитила в катионообменной смоле. Клейн (Rates of condensation of acetone to mesityl oxide in cation-exchange resins. Klein Frank Gustav. Doct. diss., Univ. Michigan, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 9, 1580 (англ.)

- 7603 Д. Исследование структурных превращений интерметаллических соединений и твердых растворов при избирательном растворении в электролитах. Кёфели Л. М. Автореф. дисс. докт. хим. н., Н.-и. физ.-хим. ин-т, М., 1956

- 7604 Д. Научение катализаторов для избирательного окисления окисн углерода в присутствии водорода. Лейкин З. М. Автореф. дисс. канд. хим. н., Среднеаз. политехн. ин-т, Ташкент, 1956

- 7605 Д. Научение роли внутренней диффузии в процессе ароматизации бензинов на алюмоомлибденом катализаторе. Яблочникова М. Н. Автореф. дисс. канд. хим. н., ЛГУ, Л., 1956]

См. также: Реакционная способность и строение, 7233, 7346, 7618, 7907—7909, 7911—7913, 7920, 7928,

8302. Кинетика и механизмы р-ций 7390, 7439, 7613, 7615—7617, 7619, 7620, 7623, 7625, 7627, 7902—7906, 7910, 7915, 7926, 7929, 8296, 8308, 8315. Гетерогенный катализ: неорганич. 8808; органич. 7932, 7933, 7942, 7958, 7990, 8081. Топохимия 7484, 8940. Прона-во и св-ва катализаторов 8814, 8815, 9299, 9303, 9382, 9534. Каталитич. процессы 9302, 9305, 9307, 9382, 9401, 9406, 9407, 9466, 10628. Др. вопр. 7946

## ФОТОХИМИЯ. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Редактор Х. С. Багдасарьян

7606. Импульсный фотолиз и кинетическая спектроскопия. Норриш, Траш (Flash photolysis and kinetic spectroscopy. Norrish R. G. W., Thrush B. A.), Quart. Revs London, Chem. Soc., 1956, 10, № 2, 149—168 (англ.)

Обзор. Библ. 47 назв.

Х. Багдасарьян

7607. Импульсный фотолиз. Портер (Flash photolysis. Porter George), Times Sci. Rev., 1955, № 17, 16—17 (англ.)

Изложение основ метода.

Н. Шляпников

7608. Фотохимия в шумановской области. Тапана (Шо-ман-領域(1900~1200)Åにおける光化学.田中郁三), 化学と工業, Karaku to kōgō, Chem. and Chem. Ind., 1955, 8, № 11, 467—477 (япон.)

Библ. 41 назв.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 8, 5391.

К. Kitsuta

7609. Фотолиз этана при 1470 Å. Вейнен (Photolysis of ethane at 1470 Å. Wijnen M. H. J.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 4, 851—854 (англ.)

Описана конструкция ксеноновой лампы с вакуумным промежутком, отделяющим разрядное пространство от реакционного сосуда. Исследование фотолиза  $CO_2$  показывает, что квантовый выход CO зависит от давления и т-ры, поэтому фотолиз  $CO_2$  можно использовать лишь как относительный актинометр. Основными продуктами фотолиза  $C_2H_6$  при действии линии  $\lambda$  1470 Å в интервале т-р 25—240° и при различных давлениях являются  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$  и  $C_4H_{10}$ , образуются следы  $C_2H_4$  и неидентифицированных высших углеводородов. Исследование состава продуктов фотолиза в зависимости от давления  $C_2H_6$  и т-ры приводит автора к выводу, что первичной ступенью фотолиза является р-ция  $C_2H_6 + h\nu \rightarrow C_2H_5 + H$ .

И. Верещинский

7610. Ультрафиолетовая фотохимия в вакууме. Часть III. Ацетилен при 1849 Å. Зеликов, Ашенбранд (Vacuum ultraviolet photochemistry. Part III. Acetylene at 1849 Å. Zelickoff Murray, Aschenbrand Leonard M.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 5, 1034—1037 (англ.)

При масс-спектрометрическом анализе продуктов фотолиза ( $\lambda$  1849 Å)  $C_2H_2$  обнаружены  $H_2$ ,  $C_2H_4$ , диацетилен, винилацетилен и бензол. Квантовый выход исчезновения  $C_2H_2$  значительно превосходит величины квантовых выходов образующихся газообразных продуктов и в области давлений  $C_2H_2$  1,67—74 мм рт. ст. возрастает от 2 до 15. Квантовые выходы  $C_2H_2$  и диацетилена не зависят от давления  $C_2H_2$ , а квантовые выходы винилацетилена и бензола возрастают с увеличением давления  $C_2H_2$ . Высказано предположение, что в фотолизе участвуют как свободные радикалы  $C_2H$ , так и возбужденные молекулы  $C_2H_2$ . Присутствие в спектре поглощения  $C_2H_2$  в области 1800—2000 Å системы слабых, относительно размытых полос, наложенных на континуум, подтверждает это предположение. Часть II см. РЖХим, 1955, 51538.

И. Верещинский.

7611. Фотохимический распад паров бензола и его производных. Прилежаева Н. А., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 5, 1044—1047

Фотохимический распад паров ряда производных бензола исследовался по изменению ранее введенных индикаторов на образующиеся атомы и свободные радикалы и манометрически. Скорости фотохим. распада, выраженные числом молекул газа ( $\times 10^{-13}$ ), не конденсирующегося при т-ре жидкого воздуха, возникающих за 1 сек. при освещении искрой между Zn- или Al-электродами, равны соответственно: для  $C_6H_6$  0,15 и 0,8; для  $C_6H_5CH_3$  10 и 88; для  $C_6H_5OH$  в обоих случаях 32; для  $C_6H_5Br$  10,4 и 20,4; для  $C_6H_5I$  96 и 74 (упругость пара всюду 10 мм рт. ст.). При фотолизе  $C_6H_5Cl$  не образуется газообразных продуктов, летучих при т-ре жидкого воздуха. Значения скоростей, вследствие близости величин коэфф. поглощения паров исследованных соединений, являются мерой квантового выхода их распада. При фотолизе толуола не обнаружены атомы H и радикалы  $CH_3$ . Выделение атомарного H обнаружено только при фотолизе бензола. Полученные результаты использованы для обсуждения возможных путей распада сложных молекул при действии света различных длин волн. И. Верещинский

7612. Фотохимические реакции двуокиси азота и углеводородов в воздухе. Миллер, Браун, Франсон (Photochemical reactions of nitrogen dioxide and hydrocarbons in air. Miller Arnold, Brown Callaway, Francon Karl D.), Science, 1956, 123, № 3204, 934 (англ.)

С целью выяснения причины образования «смога» подвергнуты действию света синтетич. смеси, содержащие различные (порядка 1/1 000 000 долей) кол-ва  $NO_2$  и 3-метилпентана в воздухе или  $O_3$ . При освещении смесей светом  $\lambda > 3000$  Å образуется  $O_3$ , обнаруживаемый по обесцвечиванию цел. р-ра фенолфталеина и по действию на резину.  $O_3$  не обнаружен в смесях, в которых отсутствует либо  $NO_2$ , либо углеводород. И. Верещинский

7613. Фотолиз диэтилкетона при низких давлениях. Зависимость рекомбинации этильных радикалов от давления. Бринтон, Стис (Photolysis of diethyl ketone at low pressures: The pressure dependency of the combination of ethyl radicals. Brington R. K., Steacie E. W. R.), Canad. J. Chem., 1955, 33, № 12, 1840—1852 (англ.)

Фотолиз ( $2800-3200$  Å)  $(C_2H_5)_2CO$  изучался в кварцевом сосуде при  $100-250^\circ$  и давл.  $0,01-30$  мм рт. ст. В продуктах р-ции масс-спектрометрически определены  $CO$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_4H_{10}$  и следы  $CH_4$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_4H_8$  и  $CO_2$ . Интенсивность поглощения света определялась по выходу  $CO$  в предположении, что квантовый выход равен 1. Подтвержден механизм фотолиза, предложенный ранее (Kutschke K. O. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 714), и показано, что при изменении условий опытов в исследованном интервале т-р и давлений отношение скорости диспропорционирования к скорости рекомбинации радикалов  $C_2H_5$  постоянно и равно 0,12. В присутствии избытка перфтордиметилциклопексана (I) возрастает отношение  $[C_2H_5]:[C_4H_{10}]$  в продуктах р-ции, в то время как  $[C_2H_6]:[C_4H_{10}]$  остается постоянным. Авторы связывают это с влиянием I на мономолекулярный распад радикала  $C_2H_5CO_2C_2H_5$ , приводящий к дополнительному образованию  $C_2H_4$  со скоростью, зависящей от давления. А. Чайкин

7614. Выделение адсорбированных газов с металлов и полупроводников и их адсорбция под действием света. Теренин А. Н., Пробл. кинетики и катализа, 1955, 8, 17—33

Обзор. Библ. 31 назв.

Х. Багдасарьян

7615. Парофазный фотолиз трифторацетофенона и смесей трифторацетофенона и трифторацетона. Смит, Калверт (The vapor phase photolysis of trifluoroacetophenone and mixtures of trifluoroacetophenone and trifluoroacetone. Smith Robert M., Calvert Jack G.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 11, 2345—2351 (англ.)

Фотолиз  $C_6H_5COCF_3$  (I) при 3660 и 3130 Å изучался путем определения состава продуктов.  $CO$  определялся по р-ции с  $Ag_2O$ , а  $CF_3$ ,  $C_2F_6$ ,  $CF_3CH_3$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $CO_2$  и  $C_6H_6$  определялись масс-спектрометрически,  $(C_6H_5CO)_2$  — спектрофотометрически ( $370\text{ м}\mu$ ). Основные летучие продукты фотолиза —  $CO$ ,  $CF_3H$  и  $C_2F_6$ . Найдены также  $(C_6H_5CO)_2$ ,  $C_6H_6$  и твердые полимерные в-ва. Зависимость выхода летучих продуктов от начальной конц-ии I согласуется со схемой:  $C_6H_5COCF_3 + h\nu \rightarrow C_6H_5CO + CF_3$ ;  $CF_3 + C_6H_5COCF_3 \rightarrow C_6H_5COCF_2 + CF_3H$ ;  $2CF_3 \rightarrow C_2F_6$ , причем разность энергий активации двух последних р-ций  $7,2\text{ ккал/моль}$ . Квантовые выходы очень низкие, хотя не обнаружено ни флуоресценции, ни сильной дезактивации в результате столкновений. При фотолизе смеси I с  $CH_3COCF_3$  обнаруживаются также  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  и  $CF_3CH_3$ . Те же газовые продукты образуются при фотолизе чистого  $CH_3COCF_3$ , причем квантовый выход радикалов в этом случае больше 1 и при  $348^\circ$  достигает 32. Д. Кнорре

7616. Фотолиз перекиси водорода в водном растворе гидразина. Дьюхерст, Бертон (Photolysis of hydrogen peroxide in aqueous solution of hydrazine. Dewhurst H. A., Burton Milton), Z. phys. Chem. (BDR), 1956, 7, № 1-2, 27—39 (англ.)

Фотолиз  $H_2O_2$  в водн. р-рах сульфата  $N_2H_4$  при pH 2 под действием света  $\lambda > 2200$  Å вызывает разложение гидразина с образованием  $N_2$  и  $NH_3$ . При больших начальных конц-иях  $N_2H_4$  скорость выделения  $O_2$  приближается к нулю, скорость выделения  $N_2$  возрастает до постоянной величины. Образование  $NH_3$  становится заметным, когда начальная конц-ия  $N_2H_4$  равна или превосходит начальную конц-ию  $H_2O_2$ , и возрастает при увеличении начальной конц-ии  $N_2H_4$ . При больших начальных конц-иях  $N_2H_4$  скорость разложения  $H_2O_2$  снижается на  $\sim 30\%$ . Во всех опытах кол-во образующегося  $N_2$  не превышает 0,5% выделяющихся газообразных продуктов. Полученные данные объяснены на основе механизма фотолиза  $H_2O_2$ , предложенного ранее (Hunt J. P., Taube H., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 5999). Р-ция между  $H_2O_2$  и  $N_4H_6$ , предположенная авторами (РЖХим, 1956, 61117) для радиолиза водн. р-ров  $N_2H_4$ , является процессом, в котором свободные радикалы  $OH$  действуют каталитически. Вычислено отношение констант скоростей р-ций  $OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$  и  $OH + N_2H_5^+ \rightarrow H_2O + N_2H_4$ , равное  $1 \pm 0,1$ . И. Верещинский

7617. Скорость и температурный коэффициент фотосенсибилизированных реакций автоокисления. Шенк, Кинкель, Кох (Geschwindigkeit und Temperaturabhängigkeit photosensibilisierter Reaktionen mit  $O_2$ . Schenck G. O., Kinkel K. G., Koch E.), Naturwissenschaften, 1954, 41, № 18, 425—426 (нем.)

Окисление различных в-в (А), фотосенсибилизированное эозином, хлорофиллом и другими сенсибилизаторами ( $S_{(норм.)}$ ), протекает по схеме:  $S_{(норм.)} + h\nu \xrightarrow{k_1} S^0$  бирадикал (1),  $S^0 + O_2 \rightarrow S^{\cdot} \dots O_2$  (перекисный бирадикал) (2),  $S^{\cdot} \dots O_2 + A \rightarrow S_{(норм.)} + AO_2$  (3). При окислении  $\alpha$ -терпинена ( $0,2\text{ M}$ ) в р-ре  $CH_3OH$  с бенгальской розовой (I) в качестве сенсибилизатора при  $25^\circ$ , давл.  $O_2$  750 мм рт. ст. и освещенности  $7 \cdot 10^6\text{ лк}$  скорость р-ции (3)  $w_3 = 4,08 \cdot 10^{-6}\text{ моль/см}^2\text{сек}$ . При таких скоростях на один акт (2) или (3) затрачивается 1,3—1,8 мсек. Най-



дено, что во многих случаях р-ции (1) — (3) требуют малой энергии активации. Напр., температурный коэфф. окисления  $\alpha$ -терпинена, сенсибилизированного I, в интервале  $t$ -р от  $-156$  до  $+24^\circ$  составляет  $1,077 \pm 0,005$ . Проведение фотосенсибилизированных р-ций при низких  $t$ -рах позволяет получать продукты окисления, неустойчивые в обычных условиях. И. Шляпникох

**7618.** К вопросу о реакции фотохимически возбужденных молекул с кислородом. Шенк (Zur Reaktion photochemisch angeregter Molekeln mit  $O_2$ . Schenck G. O.), Naturwissenschaften, 1954, 41, № 19, 452—453 (нем.)

При фотосенсибилизированном окислении молекула сенсибилизатора S переходит в бирадикальное состояние  $S^V$ . Затем образуется бирадикальная лабильная перекись ( $S^VO_2$ ), в которой сохранена значительная доля энергии электронного возбуждения. Конечный продукт  $AO_2$  получается по р-ции  $S^VO_2 + A \rightarrow AO_2 + S$ , где A — акцептор  $O_2$ . Такие S, как хлорофилл, протопорфирин, метиленовый голубой, озонин, акридин, ацинафтилен, сами сенсибилизированно не окисляются, однако некоторые соединения, напр. антрацен (I), 9,10-дифенилантрацен, тетрацен, рубрен, 1,4-дифенилдиоксептендиен и 1,3-дифенил-4,5,6,7-тетрагидроизобензофуран (II), 1,3-дифенил-5,6-диметил-4,7-дигидроизобензофуран, могут выполнять функцию S. При освещении I в р-ре в присутствии  $O_2$  образуется  $I \cdot O_2$ . То же соединение получается в присутствии S. При освещении II в результате р-ции  $II^VO_2 + II$  получаются две молекулы брутто-состава  $II + O$ , в то время как в присутствии S получается  $II \cdot O_2$ . Прямой переход  $S^VO_2 \rightarrow SO_2$  не осуществляется, так как основные электронные уровни  $S^VO_2$  и  $SO_2$  обладают различной мультиплетностью. Аналогичными причинами автор объясняет относительно высокую устойчивость органич. соединений к свету: если фотоокисление происходит с промежуточным образованием бирадикала, то по указанной выше причине невозможна изомеризация бирадикальной перекиси в относительно устойчивые невозбужденные продукты окисления. И. Шляпникох

**7619.** Фотолит хлоркетонов. Тейлор, Блейсет (The photolysis of chloroketones. Taylor R P., Blacet F. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 4, 706—707 (англ.)

В продолжение исследований фотолит хлорацетона (РЖХим, 1957, 3872) исследовано действие света на  $\alpha$ - и  $\beta$ -хлорацет. кетоны  $CH_3COSCH_2CH_2Cl$  (I) и  $CH_3COSCH_2CH_2CH_2Cl$  (II). При действии на I УФ-света  $\lambda$  3130 Å при  $150^\circ$  образуются  $HCl$ ,  $CH_3COSCH_2CH_3$  и  $CO$  с квантовыми выходами соответственно 0,5; 0,04 и 0,02. Образуется полимерное в-во.  $CH_4$  и  $C_2H_6$  не обнаружены. В масс-спектрограмме имеются небольшие максимумы при 140 и 142. В темновых опытах с II при 70 и  $150^\circ$  образуется значительное кол-во  $HCl$  и продукта, дающего большой пик в масс-спектрограмме при  $70^\circ$ . В опытах по фотолиту при  $150^\circ$  образуются  $CO$  и  $CH_4$  с квантовыми выходами  $\sim 0,3$ , продукты с пиками 62, 64 и 66 на масс-спектрограмме, а также значительные кол-ва полимера. Предложен механизм р-ций фотолита I:  $I + h\nu \rightarrow CH_3COSCH_2CH_2\dot{C}l$ ;  $Cl + RH \rightarrow HCl + R$ ;  $CH_3COSCH_2CH_2\dot{C}l + RH \rightarrow CH_3COSCH_2CH_2R$ ;  $2CH_3COSCH_2CH_2\dot{C}l \rightarrow CH_3COSCH_2CH_2CH_2CH_2COSCH_2CH_2\dot{C}l$ ; другой первичный процесс:  $I + h\nu \rightarrow CH_3COSCH_2\dot{C}l + HCl$  и далее  $2CH_3COSCH_2\dot{C}l \rightarrow CH_3COSCH_2CH_2CH_2CH_2COSCH_2\dot{C}l$ . В случае  $\beta$ -хлорацетона заметную роль играет разрыв связи  $C-C$ :  $II + h\nu \rightarrow CH_3CO\dot{C} + CH_2CH_2CH_2\dot{C}l$ .  $CH_4$  и  $CO$  образуются из ацетильного радикала, а хлорсоединения — при диспропорционировании хлорэтильного радикала. И. Верещинский

**7620.** Фотолит ацетальдазина. Бринтон (The photolysis of acetaldehyde. Brinton R. K.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 4, 842—846 (англ.)

Продуктами фотолита ацетальдазина при 30, 100 и  $170^\circ$  в области длин волн 3340—2380 Å являются:  $CH_3CN$ ,  $NH_3$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  и бутулен-2. Квантовые выходы этих продуктов зависят от интенсивности света, длины волны и  $t$ -ры. Для объяснения полученных результатов автор предполагает существование нескольких первичных актов. Так большие кол-ва ацетонитрила получаются исключительно в результате р-ции  $CH_3CH=N-N=CHCH_3 + h\nu \rightarrow CH_3CN + CH_3CH=N\dot{N}$ . Получающийся при этом этилнитринин, очевидно, полимеризуется с выделением части азота в виде аммиака. Радикалы  $CH_3\dot{C}H$ , образующиеся по р-ции  $CH_3CH=N-N=CHCH_3 + h\nu \rightarrow CH_3\dot{C}H + CH_3CH=N-N=CHCH_3$ , реагируют с азидом с образованием  $CH_4$  или рекомбинируют с образованием  $C_2H_6$ . Образование  $N_2$  и 2-бутулена происходит, по мнению авторов, в результате р-ции  $CH_3CH=N-N=CHCH_3 + h\nu \rightarrow N_2 + CH_3CH=N-N=CHCH_3$ . Р. Колесникова

**7621.** Запасание энергии света при фотохимических реакциях хлорофилла и его аналогов. Красновский А. А., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 5, 968—985

Обзор работ, проведенных в основном в Ин-те биохимии им. А. Н. Баха Академии наук СССР. Библи. 71 назв. И. Верещинский

**7622.** О влиянии очень слабого синее-зеленого света на квантовый расход фотосинтеза. Варбург, Криппаль, Шрёдер, Бухгольц, Тель (Über die Wirkung sehr schwachen blaugrünen Lichts auf den Quantenbedarf der Photosynthese. Warburg Otto, Krippahl Günther, Schröder Walter, Buchholz Wolfgang, Theel Erhard), Z. Naturforsch., 1954, 9b, № 2, 164—165 (нем.)

С целью выяснения причин уменьшения квантового расхода фотосинтеза при измерениях на *Chlorella* в мае — июне в сравнении с осенними и зимними месяцами, проведены опыты, в которых к интенсивному (2—8 микроройнштейн) зеленому свету (546 м $\mu$ ), падающему на сосуд для измерения фотосинтеза, добавлялся слабый синее-зеленый свет (468, 480, 509 м $\mu$ ) от 60-вт кадмиевой лампы. Интенсивность поглощенного зеленого света составляла 0,3—0,9 микроройнштейна и больше чем в 40—120 раз превышала интенсивность синее-зеленого. Измерения, проведенные при  $t$ -ре  $20^\circ$  и рН 5,3 в атмосфере 5%-ной  $CO_2$ , 10%-ного  $O_2$ , 85%-ного  $Ar$  показали, что квантовый расход падает при подсвечивании синее-зеленым светом до 4—5 и увеличивается при его выключении. Для получения низких квантовых расходов рекомендуется работать с разбавленными суспензиями клеток. И. Шляпникох

**7623.** Относительные константы скоростей реакций радикала  $OH$  с серной кислотой, муравьиной кислотой и ионом  $Ce^{3+}$ . Сворский (Relative rate constants for reaction of  $OH$  radical with sulfuric acid, formic acid and cerous ion. Sworski Thomas J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 8, 1768—1769 (англ.)

Изучены р-ции радикалов  $OH$ , получающихся при  $\gamma$ -радиолитизе 0,4 M р-ров  $H_2SO_4$ , содержащих  $HSO_3OH$  и ионы  $Ce^{3+}$ . Полученные данные количественно интерпретированы в предположении, что в р-ре протекают следующие элементарные р-ции:  $Ce^{3+} + OH \rightarrow Ce^{4+} + OH^-$  (1);  $HSO_3OH + OH \rightarrow HSO_3O^- + H_2O$  (2);  $H_2SO_4 + OH \rightarrow HSO_4^- + H_2O$  (3). Полученные результаты хорошо подчиняются уравнению:  $G(Ce^{4+}) = 2G(H_2O_2) + G(H) - G(OH) + 2G(OH) / [1 + (k_1/Ce^{3+}) + k_2/[H_2SO_4]] \times (k_2/[HSO_3OH])^{-1}$ , причем  $k_1/k_2 = 1,70$ ,  $k_2/k_3 = 380$  и  $k_1/k_3 = 650$ ,  $G$  — радиационный выход. Г. Королев

7624. Механизм радиолитического разложения водных растворов муравьиной кислоты. Гаррисон, Беннетт, Джейко (Mechanism in the radiolysis of aqueous formic acid solutions. Garrison Warren M., Bennett Winifred, Jayko Michael), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 3, 631—632 (англ.)

Исследовалось действие ускоренных ионов He на свободные от O<sub>2</sub> разб. водн. р-ры HCOOH. При малых дозах наряду с продуктами окисления (щавелевая, гликолевая, тартроновая, мезоксалева и винная к-ты) обнаружены также продукты восстановления (глюкозаль и глюкозловая к-та). Авторы считают, что восстановление происходит не через захват электрона молекулой HCOOH (РЖХим, 1956, 448), а через взаимное действие молекулы HCOOH с радикалом H с образованием промежуточного радикала HC(OH)<sub>2</sub>. Л. Бугаенко

7625. Химическое действие ионизирующих излучений в растворе. Часть XIV. Действие рентгеновских лучей (200 кэ) на некоторые алифатические амины в водных растворах с образованием оксимов. Джейсон, Сколе, Вейсс (Chemical action of ionising radiations in solution. Part XIV. The action of X-rays (200 kv) on some aliphatic amines in aqueous solution with particular reference to the formation of oximes. Jayson G. G., Scholes G., Weiss J. Part XV. Effect of molecular oxygen in the irradiation of aqueous benzene solutions with X-rays. Daniels M., Scholes G., Weiss J.), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2594—2600; 1956, Apr. 832—834 (англ.)

XIV. При облучении водн. щел. р-ров первичных и вторичных алифатич. аминов в присутствии O<sub>2</sub> образуются оксимины (I), альдегиды (II) и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Происходит также образование замещ. гидроксиламинов. При облучении этиламина на воздухе образуется этилнитрат. Выхода I и II увеличиваются в равной степени при увеличении pH от 8 до 11, для вторичных и третичных аминов выхода II больше, чем для первичных. Авторы считают, что р-ция протекает по схеме через образование пероксидрадикалов. При облучении аминсоединений (0,03—0,003 M) получены замещ. гидраксиламина. При дозе 5,4·10<sup>-6</sup> эв/Н на 1 мл и pH 11—12 получены следующие значения радиационно-химического выхода гидроксиламины: L-лизин 0,11, D-аргинин 0,12, гистамин 0,08, альбумин (0,075%) 0,03, глицин 0,51, глицил-лизин 0,36, диглициллизин 0,20. Н. Василейская

XV. Исследовалось действие 200-кэ рентгеновских лучей на нейтр. водн. р-ры бензола, содержащие кислород. Выход фенола равен 2,2 молекулы на 100 эв. Обнаружены следы дифенила, пирокатехина и хинона (вероятно, n-бензохинон). Выход этих продуктов ≈ 0,1. Найдены II, всего вероятнее муконовых, с выходом 0,2. Авторы считают, что образование II происходит через образование промежуточного переносного соединения типа o-ОНС<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. В дегазированных р-рах II не найден. Часть XIII см. РЖХим, 1956, 447 Л. Бугаенко

7626. Радиационная химия жидких n-гексана и циклогексана. Дьюхерст (Radiation chemistry of n-hexane and cyclohexane liquids. Dewhurst H. A.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 6, 1254—1255 (англ.)

Образцы жидких n-гексана (I) и циклогексана (II), облученные электронами 800 кэ, анализировались методом газо-жидкостной распределительной хроматографии. Хроматограмма I, облученного интегральной дозой 8,7·10<sup>21</sup> эв/г, имеет 16 пиков. Из четырех пиков, выходящих раньше I, два принадлежит n-пентану и 3-метилпентану. Группа из пяти пиков в конце хроматограммы соответствует изомерам додексана. Семь промежуточных пиков соответствуют соединениям,

мол. веса которых имеют значения, промежуточные между I и додеканом. В хроматограмме II, облученного интегральной дозой 5,8·10<sup>21</sup> эв/г, имеются три пика, соответствующие циклогексену (III), дихлоргексену и n-гексану. Образование III показано также спектрально по появлению новой полосы поглощения при 13,95 м. Значительная величина (2,3) начального радиационнохимического выхода III свидетельствует о преимущественном в случае радиолитического разрыва связей C—H. И. Верещинский

7627. Радиационные реакции органических веществ с растворенным радиоактивным йодом. Миллер, Рак, Беррелл, Трамбор (Organic radiation reactions with dissolved radioactive iodine. Miller Warren W., Rack Edward P., Burrill Elliot, Trumbore Conrad W.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 12, 2457—2458 (англ.)

Исследованы р-ции между органич. жидкостями и йодом, иницированные излучением растворенного I<sup>131</sup>. Р-ция C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>+J<sub>2</sub> нулевого, а р-ция CCl<sub>4</sub>+J<sub>2</sub> —1-го порядка по отношению к конц-ии J<sub>2</sub>. Константа скорости второй р-ции равна 0,059 (мг/ори распавшегося I<sup>131</sup>/мл)<sup>-1</sup>. Скорость р-ции C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>J+J<sub>2</sub> зависит от конц-ии J<sub>2</sub> сложным образом. Взаимодействия CS<sub>2</sub> с J<sub>2</sub> не обнаружено. Л. Бугаенко

7628. Исследование с помощью радиоактивного изотопа диссоциации окиси бария при электронной бомбардировке. Йосида, Сибата, Игараши, Арата (Radioactive isotope study of the dissociation of barium oxide under electron bombardment. Yoshida S., Shibata N., Igarashi Y., Arata H.), J. Appl. Phys., 1956, 27, № 5, 497—500 (англ.)

По методу, изложенному ранее (РЖХим, 1956, 64552), измерена скорость выделения (W) атомов Ba из BaO, содержащего Ba<sup>140</sup> при различных условиях электронной бомбардировки. С увеличением числа первичных электронов W растет линейно для данного напряжения при постоянной т-ре, с увеличением т-ры (600—710° K) W возрастает экспоненциально. Энергия активации ~0,7 эв. При 710° K эффективность выделения составляет ~3,9·10<sup>-7</sup> атомов на 1 первичный электрон энергии 150 эв. Процессы распада рассмотрены с точки зрения образования пар электрон-дырка, в соответствии с теорией эффективности электронов с энергией 500 эв меньше, чем электронов с энергией 150 эв. И. Верещинский

7629. Бомбардировка стекла α-частицами. Так (Bombardment of glass by alpha-particles. Tuck D. G.), Nature, 1956, 177, № 4505, 434—435 (англ.)

Исследовано действие α-лучей Rh на стекло натровое и пирекс. После прогревания облученного стекла при 80° в воде образуется рыхлый аморфный осадок, состоящий в основном из кремния. Кол-во осадка пропорционально дозе. Натровое стекло разрушается в десять раз сильнее пирекса. Наблюдалось незначительное изменение плотности стекол. Разрушение поверхности стекол микронеоднородно, что автор объясняет неравномерностью бомбардировки частицами. При облучении стекол, смоченных водой, наблюдались аналогичные эффекты. γ-лучи подобного действия не оказывают. Л. Бугаенко

7630. Химические формы, приобретаемые C<sup>14</sup>, полученным по реакции Be<sup>9</sup>N<sub>2</sub>(n, p). Янкунч, Корнман (Chemical forms assumed by C<sup>14</sup> produced by the reaction Be<sup>9</sup>N<sub>2</sub>(n, p). Yankunich Peter E., Cornman W. R., Jr., J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 8, 1560—1562 (англ.)

28 г Be<sup>9</sup>N<sub>2</sub> облучались в течение 12 недель в ядерном реакторе (16,6·10<sup>11</sup> тепловых нейтронов на 1 см<sup>2</sup> в сек, 2,8·10<sup>11</sup> γ-фотонов на 1 см<sup>2</sup> в сек, средняя энергия фотонов 0,9 Мэв, т-ра 110°), выдерживались в те-

чение 24 месяцев, растворялись в 2 н.  $H_2SO_4$  и подвергались анализу (РЖХим, 1956, 42555, 31888). Установлено следующее процентное распределение  $C^{14}$  между продуктами р-ции:  $CO_2$  14,4,  $CO$  0,06,  $CH_4$  25,8,  $HCN$  6,5,  $CH_3NH_2$  4,1,  $HCOOH$  8,3,  $HCHO$  2,4,  $CH_3OH$  0,15,  $CO(NH_2)_2$  6,2,  $CN(NH_2)_2$  18,7,  $CH_3NHNH_2$  11,2,  $CN(NH_2)_2$  4,6. При растворении мишени в 12 н.  $H_2SO_4$  распределение  $C^{14}$  оказалось приблизительно таким же. Оба предложенных в литературе механизма замедления атомов отдачи (Libby W. F., J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2523; Seitz F., Koehler J. S., Advances in Solid State physics, 1956, 2) приводят к однозначным результатам для рассматриваемого случая мишени из ионного в-ва. Вычислено процентное распределение активности радиоуглерода между различными формальными степенями окисления: (4+) 43,9; (2+) 14,9; 0 2,4; (2-) 15,4; (4-) 25,1. Б. Каплан

7631. Химические действия ультразвуковых колебаний. Кудрявцев Б. Б. В сб.: Применение ультразвука к исслед. вещества. Вып. 3. М., МОПИ, 1956, 5—29

Обзор. Библ. 111 назв. Б. Кудрявцев  
7632. Дегидрирование и циклизация парафиновых соединений под действием звуковых волн. Грегусш (Dehydrocyclizacja falamy akustycznymi. Grégus P., J. r), Przem. chem., 1956, 12, № 4, 226—229 (польск.; рез. русс., англ.)

Установлено влияние звуковых волн на процессы дегидрирования и циклизации парафиновых соединений (спектроскопич. электронномикроскопич. исследование, определения октанового числа). Звуковые волны действуют, очевидно, на слой, граничащий со стенками реактора. Механизм р-ции зависит от физ. и хим. свойств стенок реактора. Резюме автора

7633. Сернистые сенсibilизаторы в фотографической желатине. Крумменерль (Sulphur sensitizers in photographic gelatin. Krummenel Th.), Sci. and Applicat. Photogr., London, Roy Photogr. Soc. Gr. Brit. 1955, 86—88 (англ.)

Электродиализаты 10 образцов желатины подвергались хроматографич. анализу с использованием изопропанола, метанола и бутанола в качестве р-рителей. Хроматограммы проявляли р-ром  $AgNO_3$ , причем образование  $Ag_2S$  происходило немедленно с анионными диализатами и в течение нескольких часов с катионными. Установлено, что в желатине присутствуют не менее одного катионного и трех анионных соединений с лабильной серой. Определены величины  $R_f$  для тиосульфата, полиитионата, тиозинамина и тиомочевины, которые не совпали с величинами  $R_f$  сернистых соединений желатины, что указывает на их отсутствие в природной желатине. По мнению автора, фотожелатина содержит несколько сернистых сенсibilизаторов, которые могут различаться в зависимости от свойств сырья и способа приготовления желатины.

Ю. Мошковский

7634. Механизм химического проявления. 1. Адсорбция фотографических проявителей. Харада (化現像反應の機構・第1報・(現像主薬の吸着)・原田長雄), 日本學雜誌, Нихон гаккаку даасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 12, 1410—1413 (япон.)

Объяснение механизма проявления на основе исследования адсорбции проявителя на поверхности фотохимически выделенных частиц  $Ag$ .

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 11, 7633.

Т. Katsuray

7635 Д. Обратимое бимолекулярное фотовыветивание хлорофилла и производных в твердых растворителях. Кори (Reversible bimolecular photobleaching of chlorophyll and derivatives in rigid solvents. Kori

Truman Marc. Doct. diss., Syracuse Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 12, 2421—2422 (англ.)

Замороженный р-р хлорофилла а и л-бензохинона в смеси эфир-изопентан-этанол (8 : 3 : 5 частей по объему) изменяет зеленую окраску в желто-коричневую при облучении красным светом. Оптимальная т-ра р-ции —  $-170^\circ$ . Присутствие следов основания усиливает, а следов к-ты — замедляет р-цию. При плавлении р-ра цвет изменяется в исходный. Спектр промежуточного фотопродукта (ФП) идентичен спектру промежуточного продукта фазовой пробы хлорофилла а. Алломеризованный хлорофилл, феофитин, бактериохлорофилл и тетрафенилхлорин  $Zn$  не вступают в р-цию с хиноном. При проведении р-ции с  $O_2$  образуется ФП, спектр которого подобен исходному, но сдвинут в область коротких волн. Обратимость р-ции меньше, чем р-ции с хиноном. ФП р-ции алломеризованного хлорофилла а с  $O_2$  и хлорофилла с  $O_2$  очень близки. В сухом углеводородном р-рителе образования промежуточного ФП почти не происходит. И. Верещинский

См. также: Фотохимия 7518, 7993, 8296, 8303, 8305. Др. вопр. 7383, 8310

## РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Редактор М. Д. Сурова

7636. Точное решение уравнений свободной диффузии в трехкомпонентных системах с взаимодействующими потоками и его использование для определения коэффициентов диффузии. Фудзита, Гостинг (An Exact Solution of the Equations for free diffusion in three-component systems with interacting flows, and its use in evaluation of the diffusion coefficient. Fujita Hiroshi, Gosting Louis J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 6, 1099—1106 (англ.)

Дано строгое решение дифференциальных уравнений для одномерной свободной диффузии и в трехкомпонентной системе с взаимодействующими потоками. Единственное допущение сводится к тому, что изменение объема при смешении и концентрационный эффект пренебрежимо малы. На основании этого решения предложен общий метод расчета четырех коэфф. диффузии  $D_{ij}$  по значениям «среднего» ( $D_A$ ) и 2-го момента кривой градиента показателя преломления двух или более опытов. Этот метод более точен, чем ранее предложенный (РЖХим, 1956, 67958, 67959), в котором использованы 2-й и 4-й моменты. Дополнительный способ расчета  $D_{ij}$  основан на измерении  $D_A$  и смещении полюса в диффузиометре Гуи. Применимость метода проиллюстрирована на расчете  $D_{ij}$  водн. р-ров смесей  $LiCl-KCl$  и  $LiCl-NaCl$ . Найденные значения  $D_{ij}$  приведены в таблице и сопоставлены с результатами, полученными другими методами. Предложен выбор расчетного метода в зависимости от свойств системы. С. Френкель

7637. Коэффициенты диффузии для водных растворов хлористого натрия и хлористого бария. Витальяно, Лайоне (Diffusion coefficients for aqueous solutions of sodium chloride and barium chloride. Vitagliano V., Lyons P. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 8, 1549—1552 (англ.)

Коэффициенты диффузии  $D$   $NaCl$  и  $BaCl_2$  в водн. р-рах измерены в функции от конц-ии при  $25 \pm 0,01^\circ$  в диффузиометре Гуи. Полученные результаты согласуются с данными других измерений, в частности с кондуктометрич. определениями  $D$  при очень малых конц-иях, а также помогают выбору данных по ионной самодиффузии в конц. р-рах  $NaCl$ . С. Френкель



7638. Диффузия в бинарных жидких смесях. Часть 3. Четыреххлористый углерод + циклогексан и четыреххлористый углерод + этанол при 25°. Хаммонд, Стокс (Diffusion in binary liquid mixtures. Part 3. Carbon tetrachloride + cyclohexane and carbon tetrachloride + ethanol at 25°. Hammond B. R., Stokes R. H.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 6, 781—786 (англ.)

В развитии предыдущей работы (часть 2, РЖХим, 1956, 64560) измерены коэф. диффузии ( $D$ ) и вязкости ( $\eta$ ) в системах  $\text{CCl}_4$  (I) —  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  (II) и  $\text{CCl}_4$  —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (III) в широком интервале конц-ий. В системе I—II экперим. значения  $D$  мало отличаются от вычисленных (на  $\sim 0,5\%$ ) и хорошо согласуются с величинами, найденными графич. путем; при этом диффундирующими частицами (ДЧ) являются простые, почти сферич. молекулы I и II. Для системы I—III отклонения расчетных данных  $D$  от экперим. значительно больше 3%, что затрудняет применение графич. метода — экстраполяцию к нулевой конц-ии. Для системы I—II график в координатах  $D\eta / (d \ln N_2 / d \ln N_2)$ ;  $N_2$  ( $N_2$  — молярная доля I,  $f$  — коэф. активности I) не имеет вида прямой линии, что, по мнению авторов, связано с тем, что даже в такой простой системе эффекты трения не точно пропорциональны макроскопич. вязкости. Для системы I—III, в которой ДЧ — ассоциаты молекул спирта, наблюдается значительное отклонение графика от линейного вида уже при конц-иях спирта в несколько сотых процента. В. Соломко

7639. Рефрактографический метод исследования процессов диффузии и применения его к исследованию диффузионного растворения. Горбачев С. В., Грабова Е. И., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 6, 1228—1237 (рез. англ.)

Предложен новый рефрактографич. метод исследования процессов диффузии, дающий возможность определять с помощью коэф. преломления распределение диффундирующего в-ва в слое жидкости высотой до 10 см в различных стадиях диффузионного процесса. Основной частью установки является кювета, одной из стенок которой служит катетная сторона призмы полного внутреннего отражения. Точность измерений  $\sim 10^{-4}$ . Преимущество данного метода состоит в возможности изучения зоны диффузии в широком диапазоне конц-ий. Описанным методом исследована кинетика растворения  $\text{CuSO}_4$  в  $\text{H}_2\text{O}$ . Проведено сравнение экперим. данных с теоретич. расчетом процесса диффузионного растворения без конвекции. При применении усредненных значений коэф. диффузии теоретич. расчет удовлетворительно согласуется с опытными данными. В. Соломко

7640. Термодиффузия вблизи критической точки растворения. Томас (Thermal diffusion near the critical solution point. Thomas G.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 1, 32—33 (англ.)

Изучалась термодиффузия в различных смесях нитробензола и  $n$ -гексана с конц-ией  $\sim 0,5$  мольной доли нитробензола вблизи крит. точки (КТ) растворения ( $19,8 \pm 0,1^\circ$ ) в приборе, состоящем из двух пластин, расположенных на расстоянии  $\sim 0,1$  мм. Градиент т-ры между двумя пластинками  $\sim 4-5^\circ$ . Изменение конц-ии определялось рефрактометрически. Коэф. Сорэ ( $s$ ) рассчитан из соотношения  $s = D' / D = \tau^{-1} \Delta N / N (1 - N) x^{10/6}$ , где  $D$  и  $D'$  — соответственно коэф. обычной и термодиффузии,  $\tau$  — разность т-р,  $N$  — мольная доля, коэф.  $x^{10/6}$  связан с течением жидкости. Результаты, указывавшие на резкое возрастание  $s$  вблизи КТ, обсуждены с точки зрения термодинамики необратимых процессов. Аномальное возрастание  $s$  связано с аномальным изменением  $d\mu / dN$  ( $\mu$  — хим. потенциал). Последнее приближенно определено на основании теор.

рии регулярных р-ров (Prigogine I., Defay R. Chemical thermodynamics. Longmans Green and Company. New York, 1954). Вычисленные таким образом значения  $s$  несколько выше экспериментальных. Е. Зорина

7641. К анализу некоторых дисперсий дипольной ориентации. Бро (Sur l'analyse de certaines dispersions d'orientation dipolaire. Brot Claude), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, 53, № 5, 451—452 (франц.)

Отмечено, что принцип суперпозиции областей не приемлем при анализе дисперсий диэлектрич. проницаемости  $\epsilon$  простых спиртов. Последнее обусловлено наличием последовательных процессов релаксации, благодаря чему (с формальной точки зрения) на кривых дисперсии появляются фиктивные области с отрицательной амплитудой. Диполи могут находиться, по мнению автора, в двух существенно различных состояниях, I и II. В состоянии I ориентация полностью блокирована, и изменение ориентации (напр., при внезапном снятии поля) осуществляется только после предварительного перехода в состояние II. Такому переходу соответствует свое время релаксации, которое не учитывается в простой теории. Для спиртов, ассоциированных в лабильные линейные цепи, состояние I соответствует центральному, а состояние II — периферич. областям этих цепей. Переход из II в I связан с разрывом цепи, после чего обычным путем происходит переориентация диполей вблизи места разрыва. С. Френкель

7642. Оптическая анизотропия воды в растворах изотропных ионов. Ломе, Руссе, Турт (Sur l'anisotropie optique de l'eau dans les solutions d'ions isotropes. Locht Robert, Rousset Auguste, Tourte Jacques), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 24, 2820—2821 (франц.)

Исследовались релеевское рассеяние и деполаризация в разведенных водах р-рах хлоридов K, Na, Li, Ca и Al. По константе Релея  $N$  и фактору деполаризации  $P$  рассчитана интенсивность  $I = N\rho / (1 + \rho)$  «деполаризованного рассеяния», обусловленная флуктуациями ориентаций анизотропных молекул воды, и установлена зависимость  $I$  от конц-ии соли ( $C$ ). Вблизи  $C=0$   $I$  почти линейно возрастает с  $C$ , стремясь к насыщению. Возрастание тем круче, чем меньше по величине и сильнее заряжены соответствующие катионы. Действие катионов, по мнению авторов, сводится к разупорядочению деполаризации упорядоченных роев молекул воды и в этом смысле аналогично подъему т-ры. С. Френкель

7643. Метод оптических концентрационных функций при структурном анализе растворов электролитов. Шишловский О. А. (Метод оптичних концентраційних функцій при структурному аналізі розчинів електролітів. Шишловський О. А.), Наук. зап. Київск. ун-т, 1955, 13, № 7, 63—79 (укр.; рез. русс.)

Предложен метод оптич. определения стехиометрич. состава простейших хим. соединений, образующихся при обратимых р-циях. Метод основан на анализе функциональной зависимости оптич. свойства р-ра от конц-ии структурообразующих элементов р-ра; при этом зависимость должна быть линейной. Обсуждены экперим. данные по люминесценции, спектрам поглощения и рефракции для р-ров галогидных солей Tl и Pb. Показано, что в смешанных р-рах хлористых и бромистых солей Tl с избытком ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  и  $\text{OH}^-$  образуются ассоциаты различного типа, при избытке ионов  $\text{Br}^-$  — вполне определенный ассоциат типа  $\text{TlBr}_2^-$ . В случае воды р-ров слабоконц. галогидных солей Pb катион гидратирован; в присутствии  $\text{Cl}^-$  образуется ассоциат типа  $\text{PbCl}^+$ . Для щел. р-ров Pb с избытком  $\text{OH}^-$  отмечено образование ассоциатов постоянного стехиометрич. состава. В. Соломко

**7644.** Термодинамические свойства умеренно разбавленных жидких растворов меди, серебра и золота в таллии, свинце и висмуте. Клеппа (The thermodynamic properties of the moderately dilute liquid solutions of copper, silver and gold in thallium, lead and bismuth. Kleppa O. J.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 4, 446—452 (англ.).

Измерены теплоты растворения твердых Ag и Au в жидких Tl, Pb и Bi при 450 и 350°. Результаты, полученные при 450°, описаны ур-ниями:  $\Delta H(\text{Ag} + \text{Pb}) = 24,03 x_{\text{Ag}} - 26,3 x_{\text{Ag}}^2$ ;  $\Delta H(\text{Ag} + \text{Bi}) = 24,01 x_{\text{Ag}} - 24,7 x_{\text{Ag}}^2$ ;  $\Delta H(\text{Au} + \text{Tl}) = 11,06 x_{\text{Au}} - 0,7 x_{\text{Au}}^2$ ;  $\Delta H(\text{Au} + \text{Pb}) = 5,09 x_{\text{Au}} + 8,6 x_{\text{Au}}^2$ ;  $\Delta H(\text{Au} + \text{Bi}) = 14,80 x_{\text{Au}} - 5,3 x_{\text{Au}}^2$  ( $\Delta H$  — молярная теплота образования в кдж/г-атом,  $x$  — молярная доля). Парц. молярная теплосмесь Ag, растворенного в жидком Bi, равна  $\sim 7$  кдж/г-атом. Совпадение результатов для систем Au—Tl и Au—Pb с литературными данными, полученными методом э. д. с., вполне удовлетворительно; для системы Au—Bi имеется заметное расхождение, объясняющееся неточностью в определении температурных коэфф. э. д. с. Определены линии ликвидуса в системах Ag—Tl, Ag—Pb и Ag—Bi. Найдены теплоты растворения сплавов состава Au<sub>2</sub>Pb и Au<sub>2</sub>Bi в жидких Pb и Bi при 350°; определенные отсюда  $\Delta H$  соответственно равны  $0,25 \pm 0,10$  и  $1,70 \pm 0,09$  кдж/г-атом. Предложен метод упрощенного вычисления  $\Delta H$ ,  $\Delta F$  и  $\Delta S$  по данным фазовых диаграмм для случая образования умеренно разб. р-ров металлов. Приведены данные по термодинамич. свойствам р-ров Cu, Ag и Au в жидких Tl, Pb и Bi. С. Дракин

**7645.** Гидратация ионов и координационная связь. Осида, Хоригути (Hydration of ions and coordinate bond. Oshida Isao, Horiguchi Ohi), J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, № 3, 330—331 (англ.).

С целью исследования природы связи гидратированных ионов с молекулами H<sub>2</sub>O из термодим. данных определена теплота гидратации ( $Q$ ) 70 различных ионов металлов. Показано, что с увеличением ионного радиуса происходит уменьшение  $Q$ . Для ионов с заполненной электронной оболочкой величина  $Q$  меньше, чем для ионов того же радиуса с незаполненной оболочкой. Зависимость  $Q$  от числа 3d-электронов ( $n$ ) для 2-валентных катионов переходных металлов аналогична зависимости величины электроотрицательности этих ионов от  $n$ . Делается вывод, что при гидратации имеет место электронное взаимодействие — образование координационных связей между центральным ионом и молекулами H<sub>2</sub>O. С. Самойлов

**7646.** Исследование коэффициентов активности неэлектролитов в водных растворах солей. I. Влияние аммиаков кобальта на растворимость *n*-валериановой к-ты в воде. Хуан Цзы-цин, Ян Вэнь-чжи (Studies on the activity coefficients of nonelectrolytes in aqueous salt solutions. I. The effect of cobaltamines on the solubilities of *n*-valeric acid in water. Huang Tsu-Ching, Yang Wen-Chen), Sci. Sinica, 1956, 5, № 1, 61—72 (англ.).

Природа солевого эффекта, по мнению авторов, зависит от соотношения сил взаимодействия между ионами и молекулами в исследуемой системе, т. е. преобладающие электростатич. сил Дебая вызывает высаливание, а превалирование дисперсионных сил — всаливание. Механизм всаливания неэлектролита в воде определяется симметрией структуры иона. Для симметричных ионов (типа R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) характерно дисперсионное взаимодействие с молекулами неэлектролитов; для несимметричных (типа C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup>) наблюдается электростатич.

взаимодействие полярной части с молекулами воды, в то время как неполярная часть связана дисперсионными силами с молекулами неэлектролита. Измерена растворимость *n*-валериановой к-ты при 25° в водн. р-рах следующих пяти аммиаков: [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>]Cl, *транс*-изомер [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl, *цис*-изомер [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl. Установлено, что эти соли высаливают *n*-валериановую к-ту, а графики  $\lg f - C_s$  ( $f$  — коэфф. активности,  $C_s$  — конц-ия соли) имеют прямолинейный характер. Таким образом, эксперим. результаты не подтвердили предположение авторов, что большие ионы должны вызывать всаливание больших молекул неэлектролита. По-видимому, выбранные для исследования комплексные катионы оказались недостаточно большими, а полярная карбоксильная группа к-ты сильно снижает дисперсионное взаимодействие между ионом и молекулой к-ты. Н. Рябцев

**7647.** Обобщенные формулы расчета гидролиза солей. Малоземов М. С., Уч. зап. Томский ун-т, 1955, № 26, 127—142

На основе представления об активностях выведены ф-лы для расчета: а) конц-ии и активности ионов водорода в р-рах слабой к-ты или слабого основания, б) относительных конц-ий анионов слабой к-ты и катионов слабого основания, в) степени гидролиза солей по аниону и катиону. Проведено сравнение выведенных ф-л с ф-лами, не содержащими активностей. Показано, что ф-лы, не содержащие активностей, в большинстве случаев не пригодны для расчета гидролиза солей. М. Шапаронов

**7648.** Гидролиз натрийалкилсульфатов в щелочном водном растворе. Калхун, Беруэлл (The hydrolysis of sodium alkyl sulfates in basic aqueous solution. Calhoun George M., Burwell Robert L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 24, 6441—6447 (англ.).

В водн. р-ре в интервале 100—150° исследован гидролиз (Г) натрийалкилсульфатов, содержащих следующие алкильные группы: метил, этил, пропил, изобутил, неопентил, изопропил, вторичный бутил, 1-этилпропил и пинаколил. Отмечено, что для первых четырех производных наблюдается два типа Г, причем один тип Г не зависит от конц-ий гидроксила, а другой пропорционален ей. Для обоих случаев Г наблюдается положительный солевой эффект. Отношение  $K_2 : K_1$ , где  $K_1$  и  $K_2$  — соответственно константы параллельно протекающих р-ций 1-го и 2-го порядков, уменьшается от 60 до 5,3. Отношение  $K_2 : K_1$  изменяется также с конц-ией OH<sup>-</sup>. Для изопропил- и вторичного бутилсульфатов Г, подчиняющийся ур-нию 2-го порядка, незначителен, а для неопентил- и пинаколилсульфата совсем не наблюдается. Р-ция 2-го порядка является, по мнению авторов, промежуточной между р-циями типа Sn 1 и Sn 2. Г оптически активного вторичного бутилсульфата сопровождается инверсией и незначительной рацемизацией. При Г изобутилсульфата происходит образование небольших кол-в изобутилена, при Г изопропилсульфата — олефина. В. Соломко

**7649.** Изучение треххлористого мышьяка как растворителя. II. О структуре растворов в треххлористом мышьяке. Линдквист. III. Кислотно-основное потенциометрическое титрование в AsCl<sub>3</sub>. Андерссон, Линдквист (Studies on arsenic trichloride as a solvent. II. On the constitution of solutions in arsenic trichloride. Lindqvist Ingvar. III. Potentiometric acid-base titration in AsCl<sub>3</sub>. Andersson Lars Henrik, Lindqvist Ingvar), Acta chem. scand., 1955, 9, № 1, 73—78; 79—83 (англ.).

II. Отмечено, что  $\text{AsCl}_3$  может реагировать и как к-та, и как основание:  $\text{AsCl}_3 + \text{Cl}^- = \text{AsCl}_4^-$  и  $\text{AsCl}_3 = \text{AsCl}_2^+ + \text{Cl}^-$ , при этом для водн. р-ров  $\text{AsCl}_4^-$  соответствует  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Обсуждено сходство и различие между водой и  $\text{AsCl}_3$  как р-рителями, и предложена программа эксперим. исследований для выяснения структуры р-ров в  $\text{AsCl}_3$ .

III. С помощью хлорсеребряного электрода получены кривые потенциометрич. титрования в р-рах  $\text{AsCl}_3$ . В качестве к-т применялось  $\text{FeCl}_3$ , реагирующее по схеме  $\text{Cl}^- + \text{FeCl}_3 = \text{FeCl}_4^-$ , и  $\text{SnCl}_4$ , а в качестве оснований —  $(\text{CH}_3)_3\text{NCl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ . Кривые имеют обычный вид, характерный для кривых потенциометрич. титрования, следовательно в р-рах  $\text{AsCl}_3$  ионы  $\text{Cl}^-$  играют ту же роль, что ионы  $\text{H}^+$  в водн. р-рах. Вычислено максим. значение полного произведения для  $\text{AsCl}_3 : \text{C}_{\text{AsCl}_3}^+ \cdot \text{C}_{\text{AsCl}_4}^- < 10^{-15}$ . Сообщение I см. РЖХим, 1956, 15695.

C. Дракни  
7650. Повторное определение константы диссоциации иона аммония и основной силы аммиака в воде. Эверетт, Ландеман (A redetermination of the dissociation constant of the ammonium ion and the base strength of ammonia in water. Everett D. H., Landsman D. A.), Trans. Faraday Soc., 1954, 50, № 11, 1221—1229 (англ.)

Отмечена несогласованность значений константы основной диссоциации ( $K_b$ )  $\text{NH}_4\text{OH}$ , определенной различными методами; она изменяется от  $1,65 \cdot 10^{-5}$  до  $1,87 \cdot 10^{-5}$ . Для выяснения этого вопроса повторно ранее выполненное Эвереттом (Everett, Wynne-Jones, Proc. Roy. Soc., 1938, A 169, 190) определение с устранением ошибок, обусловленных растворимостью стекла, летучестью  $\text{NH}_3$  и необратимостью электрода. Кроме того, в расчет введена поправка, учитывающая загрязнение р-ра карбонатами. В результате получено  $K_b = 1,75 \cdot 10^{-5}$ . Для диссоциации иона аммония найдены термодинамич. функции  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  и  $\Delta C_p^\circ$ , соответственно равные  $12606 \pm 2,0$  кал/моль,  $12380 \pm 75$  кал/моль,  $-0,75 \pm 0,25$  энтр. ед. и 0 кал/град моль; полученные величины хорошо согласуются с данными Батеса (Bates, Pinching, J. Res. Nat. Bur. Standards, 1949, 42, 419). Установлено, что источником ошибок было загрязнение р-ров атмосферной  $\text{CO}_2$ .

C. Дракни  
7651. Произведение растворимости гидроокиси бериллия. Коренман И. М., Фрум Ф. С., Цыганкова Г. А., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 6, 1558—1560

Величина произведения растворимости (ПР) гидроокиси бериллия (I),  $(1 \cdot 10^{-40})$ , по мнению авторов, неправильна, так как относится к  $\text{Be}_2\text{O}(\text{OH})_2$  и была вычислена в предположении полной диссоциации I в насыщ. р-ре. Проведен расчет ПР I на основании данных по конц-ии Be и измерений pH в р-рах нитратов Be. Для насыщ. водн. р-ра I среднее значение ПР равно  $2 \cdot 10^{-18}$ . Растворимость I, найденная колориметрич. определением конц-ии Be в насыщ. водн. р-ре I при комнатной т-ре, равна  $2,2 \cdot 10^{-4}$  M. Из полученных данных вычислена первая константа диссоциации  $\text{Be}(\text{OH})_2$ , равная  $1,8 \cdot 10^{-4}$ .

Н. Рябцев  
7652. Спектрофотометрическое изучение силы имидазола как кислоты. Уолба, Айзенс (Spectrophotometric study of the acid strength of imidazole. Walba Harold, Isensee Robert W.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 6, 702—704 (англ.) Спектрофотометрическим методом (РЖХим, 1956, 77686) изучено при 25° и ионной силе 0,5 равновесие в р-рах имидазола ( $\text{ImH}$ ). Для равновесия гидролиза  $\text{Im}^- + \text{HON} \rightleftharpoons \text{ImH} + \text{OH}^-$  найдено значение константы гидролиза  $K_H = C_{\text{OH}^-} (C_{\text{ImH}} / C_{\text{Im}^-})$ . По измерениям

в интервале длин волн 230—257 мμ среднее значение  $K_H = 3,89$ . Пользуясь ранее выведенным ур-нием по влиянию ионной силы на  $K_H$ , авторы рассчитали значение термодинамич. константы гидролиза  $\text{p}K_H^\circ = -0,52$ , что дает для термодинамич. константы кислотности  $\text{p}K_a^\circ = 14,52$ . Найденная величина  $\text{p}K_a^\circ$  несколько больше предсказанной ранее авторами, однако не противоречит теоретич. взглядам авторов. Полученное значение  $\text{p}K_a^\circ$  подтверждает неустойчивость щел. солей  $\text{ImH}$  в воде.

И. Слоним  
7653. Термодинамические константы ионизации барбитуровой кислоты и некоторых ее производных. Бигс (Thermodynamic ionization constants of barbituric acid and some of its derivatives. Biggs A. I.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2485—2488 (англ.) Спектрофотометрическим методом (РЖХим, 1956, 64575) определены термодинамич. константы ионизации барбитуровой к-ты (I) и ее производных. Получены величины  $\text{p}K$  для I 4,04 и для следующих производных I: 1-метил-4,35; 1,3-диметил-4,68; 5-изопропил-4,94; 5,5-диэтил-7,97; 5-циклогексенил-1,5-диметил-8,37; 5-аллил-5-изопропил-7,99; 5,5-диаллил-7,77; 5-этил-5-фенил-7,45; 5-метил-5-фенил-7,73; 5-этил-5-изоамил-7,96; 5-аллил-5-изобутил-7,79; 5-бутил-5-этил-7,98. 5,5-диэтил-1,3-диметилбарбитуровая к-та не обладает кислотными свойствами и не поглощает при длине волны 241 мμ и выше. Уменьшение кислотности при замещении I связано с трудностями энтопизации.

И. Слоним  
7654. Система 2,2',2''-трипиридин. Мартин, Лисфелт (The 2,2',2''-tripyridine system. Martin R. Bruce, Lissfelt Jo Ann), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 5, 938—940 (англ.) Спектрофотометрическим методом определены константы ионизации 2,2',2''-трипиридина (B)  $(2,6\text{-ди-(2'-пиридил)-пиридина})$  р-ций  $\text{BH}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{H}^+$  и  $\text{BH}^+ \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}^+$ . Найденные значения соответственно равны  $\text{p}K_1 = 2,64 \pm 0,07$ , и  $\text{p}K_2 = 4,33 \pm 0,03$ . Изучен процесс образования комплекса железа с 2,2',2''-трипиридином. Отмечено, что  $\text{p}K_D$  линейно зависит от  $\text{pH}$ .  $\text{p}K_D = \text{p}K_D' + 2\text{pH}$  не зависит от кислотности среды в интервале  $\text{pH}$  0,98—4,61, где  $\text{p}K_D$  и  $\text{p}K_D'$  — соответственно отрицательные логарифмы констант равновесия р-ций  $\text{FeB}_2\text{H}_2^{4+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{B} + 2\text{H}^+$  и  $\text{FeB}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{B}$ ,  $\text{p}K_D = 20,4 \pm 0,2$ . Таким образом, ф-ла комплекса следующая:  $\text{FeB}_2\text{H}_2^{4+}$ . Спектрофотометрич. методом исследована кинетика процессов образования и диссоциации комплекса  $\text{FeB}_2\text{H}_2^{4+}$ .  $K = (6,5 \pm 1,3) \times 10^{15}$  (моль/литр) $^{-4}$  · сек $^{-1}$ .

Г. Каретников  
7655. Оценка констант ступенчатой ассоциации. Грайдер (The estimation of the validity of stepwise, association constants. Gryder J. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 23, 6196—6197 (англ.)

Рассмотрен быстрый метод оценки констант ступенчатой ассоциации ( $\beta$ ) по величине детерминанта. В предельном случае величина детерминанта, в который входят  $\beta$ , эксперим. значения обобщенных конц-ий связывающего атома и катиона, а также их коэфф. активности для каждой эксперим. точки, должна равняться нулю. Пригодность метода проверена по данным для комплексов сернокислого урана, полученных другими авторами (Sullivan J. C., Hindman J. C., J. Amer. Chem. Soc. 1952, 74, 6091). Предложенный метод, за некоторым исключением, применим для оценки  $\beta$  в случае полиядерных комплексов.



**7656. Распределение ацетилацетона между органической фазой и водным раствором хлорной кислоты. Сальваньен, Гарриг** (Partage de l'acétylacétone entre une phase organique et une solution aqueuse perchlorique. Salvinien Jean, Garrigues Claude, C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 4, 504—505 (франц.))

Разработан метод колориметрич. определения конц-ии ацетилацетона (I) в кислых р-рах при  $pH < 2,45$ . К р-ру прибавляют избыток спирт. р-ра  $FeCl_3$  и хлорную к-ту и измеряют поглощение комплекса (I) с  $Fe^{+3}$  при 490 мμ. С помощью этого метода измерен коэфф. экстракции R при извлечении I из р-ров в хлорной к-те органич. р-рителями ( $CHCl_3$  и  $CCl_4$ ) при 25°. С ростом конц-ии к-ты C от 0 до 1,94 н. R уменьшается при экстракции хлороформом от 23,7 до 10,2 и при экстракции  $CCl_4$  от 3,3 до 1,4. Уменьшение R с C указывает на то, что в сильнокислых р-рах I ведет себя как основание.

И. Слоним

**7657. Некоторые свойства водных растворов сульфата, сульфита, бисульфита аммония. Кузьминых И. Н., Яхонтова Е. Л., Воробьева В. Т., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 22, 202—205**

Измерены плотность, вязкость и pH водн. р-ров сульфата, сульфита и бисульфита аммония. Исследовано влияние аммиака на совместную растворимость сульфата и сульфита аммония в  $H_2O$ . По данным авторов, исследованные р-ры являются ненасыщ. по сульфиту.

М. Сурова

**7658. Подтверждение с помощью криоскопического метода идеальности растворов фтористого натрия в расплавленном хлористом натрии. Дусе, Бизуар, Нетцер** (Sur l'idéalité, établie par cryométrie, des solutions de fluorure de sodium dans le chlorure de sodium fondu. Doucet Yves, Bizouard Michel, Netzer Christiane, C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 4, 492—494 (франц.))

Получены криоскопич. кривые р-ров NaF в расплавленном NaCl с точностью до 0,1°. Вплоть до молярной доли NaF 0,312, соответствующей эвтектике; измеренное понижение т-ры плавления (T) в пределах ошибки опыта совпадает с рассчитанным по ур-нию де Гааза  $\lg N_1 = 1,416 - 1520/T + \varepsilon(T)$ ;  $\varepsilon(T) = 1,19 \cdot 10^{-3} (1073 - T)^2 / T(1)$ , где  $N_1$  — молярная доля NaCl. Для расчета поправочного члена  $\varepsilon(T)$  ур-ния (1) принято, что отношение теплосемостей жидкого и твердого NaCl обратно пропорционально отношению наклона кривых охлаждения  $C_l / C_s = 1,77$ . Полученные результаты подтверждают идеальность р-ра NaF в NaCl, связанную с тем, что соли имеют одинаковый катион и анионы с близкими кристаллографич. радиусами. И. Слоним

**7659. Измерения плотности и вязкости ртути, и сильноразбавленных амальгам калия и цезия от точки затвердевания до +30°. Зурман, Винтер** (Dichte- und Viskositätsmessungen an Quecksilber und hochverdünnten Kalium- und Cäsiumamalgamen vom Erstarrungspunkt bis +30° C. Suhmann R., Winter E.-O., Z. Naturforsch., 1955, 10a, № 12, 985—996 (нем.))

Температурная зависимость плотности и вязкости ртути, а также сильно разбавленных амальгам K и Cs измерена от 30° до точки затвердевания. Установлено, что коэфф. объемного расширения α у амальгам Cs больше, чем у амальгам K, и возрастает, пропорционально конц-ии цел. металла. Атомные объемы K и Cs в амальгамах различаются приблизительно на 10%, независимы от конц-ии и линейно возрастают с т-рой, тогда как объемное сжатие β уменьшается. Температурная зависимость вязкости η с точностью до несколь-

ких сотых процентов определяется из ур-ния:  $\eta = \eta_0 \cdot \exp(q/RT)$ , где  $\eta_0 = \text{const}$ . Для чистой ртути энергия обмена  $q = 657,9 \text{ кал}$ , для амальгамы K (1,91 атомов K на 1000 атомов амальгамы) 714,6 кал и для амальгамы Cs с тем же разбавлением 690,4 кал. Выявлено, что атомы K имеют Hg-оболочку большего объема, чем атомы Cs. Энергия, необходимая для отделения 1 атома Hg, равна для K 278,9 кал и для Cs 359,3 кал. Г. Бабкин

**7660. Исследование растворимости фенола в гидро-тропных растворах. Князко, Краснец** (Štúdium rozpustnosti fenolu v hydrotrópných roztokoch. Kňazko L., Krasnec L., Chem. zvesti, 1956, 10, № 4, 204—211 (словац.; рез. русс., нем.))

В связи с теоретич. и практич. исследованиями гидро-тропии авторы изучили растворимость фенола (I) в р-рах салицилата натрия (II) и бензоата натрия (III). Показано, что 0,26 M II и 0,29 M III не образуют с I 2-фазных систем. Изучение насыщ. р-ров I в II и III проводилось путем рассмотрения двойных систем (I р-р соли) и треугольных диаграмм тройных систем (I + вода + безводн. соль). Растворимость I в р-рах II больше, чем в р-рах III, что объясняется более легким возникновением водородной связи в системе II + вода + I, чем в системе III + вода + I. И. Слоним

**7661. Растворимость бромата серебра в водном растворе диоксана. Кондзуми, Миямото** (ジオキサン水溶液における臭素酸銀の溶解度. 小泉英, 宮本弘, 茨城大学文学部紀要 (自然科学), 1956, № 1, 1—11 (япон.; рез. англ.))

См. РЖХим, 1956, 64462.

См. также: Растворимость 7485—7487, 7493, 7499. Диффузия 7295, 7506, 7689, 7690. Структура р-ров 7184, 7185, 7208, 7213, 7438, 7798. Твердые р-ры 7180, 7262, 7323. Расплавы 7682. Др. вопр. 7376, 7383, 7631.

## ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Редакторы О. А. Есин, В. В. Лосев

**7662. Вклад китайских ученых в электрохимию. Чэн Хуань-си** (中國化學家對電化學工業的貢獻. 程寰西, 化學世界, 1956, № 8, 382—385 (кит.))

**7663. Электропроводность и другие физические свойства растворов мочевины. Венкатесан, Сурьянараяна** (Conductance and other physical properties of urea solutions. Venkatesan V. K., Suryanarayana C. V., J. Phys. Chem., 1956, 60, № 6, 775—776 (англ.))

В интервале конц-ий  $C = 0,001$ —20 н. измерены уд. электропроводность и показатель преломления (n), а при  $C = 0,1833$ —20 н. — плотность d и вязкость η водн. р-ров мочевины (I). Судя по характеру зависимости Δ от C, I является слабым электролитом. При  $C > 0,1 \text{ M}$  опытные данные описываются ур-нием  $(\eta/\eta_0) = 0,009971C^2 + 1,02860$ . Δ резко уменьшается при увеличении η, что объясняется взаимодействием диполей пвтеритонов I. При  $C > 5 \text{ н.}$  зависимость (n, C) прямолинейна, при  $C = 0,9165$ —5 н. на кривой (n, C) имеется излом. Аналогичные изломы в той же области C наблюдаются на кривых (d, C) и (η, C). Предполагается, что в этой области C происходит межмолекулярная перегруппировка I вследствие взаимодействия его диполей с диполями р-рителя. А. Городецкая

**7664. Электропроводность хлорбензола. Харт, Мангалл** (The electrical conductivity of chlorobenzene. Hart John, Mungall A. G., Canad. J. Phys., 1956, 34, № 5, 491—497 (англ.))

и =  
туту  
(1,91  
для  
выяс-  
сема,  
нения  
и Cs  
обкин  
идро-  
(Stü-  
koch.  
1956,

идро-  
а (I)  
трия  
изуют  
в II  
истем  
ях II  
згким  
а+I,  
ионим  
рас-  
ото  
美, 宮  
араки  
Bull.  
7-11

7499.  
р-ров  
7180.  
7631.

имно.  
業の質  
№ 8,  
свой-  
Су-  
physical  
V. K.,  
Chem.,

ны ул.  
а при  
р-ров  
от С,  
опыт  
71С<sup>2</sup> +  
нии 7,  
стерно-  
нейна,  
излом.  
даются  
в этой  
руппе  
с ди-  
децкая  
с арт,  
chloro-  
G.),  
нгл.)

В вакуированной от воздуха ячейке в токе пере-  
носятся хлорбензола (I) измерена сила тока между  
электродами при наложении на них постоянного напря-  
жения (100 в). Электропроводность  $1 \times 1,2 \cdot 10^{-11} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . В стационарной жидкости  $i$  резко уменьшается  
в течение нескольких минут после наложения напря-  
жения. Полученные результаты указывают на образо-  
вание дипольного двойного слоя на поверхности элект-  
родов и хим. взаимодействие электродов с продуктами  
электролитич. диссоциации I. Кривые ( $i, t$ ), где  $t$  —  
время, измеренные в пяти параллельно расположенных  
одинаковых вакуированных ячейках с электродами из  
Ta, молибд-металла, Ni, Pt-Rh и Pt после нескольких  
недель перековки через них I, одинаковы по форме, но  
дают различные значения  $k$ . После гнущения в ячейки  
воздуха  $k$  увеличивается на 1 или 2 порядка в зависи-  
мости от природы электродов. См. также РЖХим,  
1956, 25252.

7665. Измерение чисел переноса в чистых распла-  
вленных солях. Блум, Дауэлл (Transport number  
measurements in pure fused salts. Bloom N. J.,  
Doulton N. J.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 5,  
620—622 (англ.)

Определялись числа переноса ( $t_{\pm}$ ) ионов  $\text{Cl}^-$  в распла-  
вах  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{CdCl}_2$  методом подвижной границы. В про-  
тивоположность предшествующим измерениям (РЖХим,  
1956, 54047) в данной работе исключались ошибки,  
вызванные протеканием электролита под действием силы  
тяжести. Для  $\text{PbCl}_2$   $t_{\pm} = 0,393 \pm 0,01$  при  $527-529^\circ$  и  
 $t_{\pm} = 0,382 \pm 0,01$  при  $602-608^\circ$ , для  $\text{CdCl}_2$   $t_{\pm} = 0,340 \pm 0,007$   
при  $602-608^\circ$ . Отношение чисел переноса катионов  
в расплавах  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{CdCl}_2$  близко к единице (0,94),  
что указывает на приблизительное равенство прово-  
димостей и подвижностей этих катионов. В. Ленинских  
7666. Условия стабилизации потенциала металли-  
ческого электрода, погруженного в раствор, не содер-  
жащий ионов данного металла. Томаси, Сверх-  
свечская (Warunki ustalania się potencjału  
elektrody metalicznej zanurzonej w roztworze ob-  
cych jonów. Tomassi Witold, Świer-  
czewska Olga), Roczn. chem., 1956, 30, № 1,  
343—345 (польск.; рез. англ.)

Измерялись потенциалы  $E$  платинового электрода (ПЭ)  
в р-рах  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{KCl}$  и золотого элек-  
трода (ЗЭ) в р-рах  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{SrCl}_2$  при различных кон-  
центрациях.  $E$  ПЭ и ЗЭ в р-рах  $\text{AgNO}_3$  воспроизводимы  
в пределах 5—10 мВ, не зависят от содержания  
 $\text{O}_2$ , причем  $E$  ПЭ совпадает с  $E$  Ag-электрода в том же  
р-ре, а  $E$  ЗЭ сдвинут на 20 мВ. В р-рах  $\text{CuCl}_2$   $E$   
ПЭ были хуже воспроизводимы и сдвинуты на ~300 мВ  
по сравнению с  $E$  Cu-электрода, погруженного в р-р,  
содержащий ионы  $\text{Cu}^{2+}$  с той же активностью. В других  
р-рах воспроизводимость была хуже ( $\pm 25$  мВ) и наблю-  
далось очень сильное влияние  $\text{O}_2$ . Авторы выдвигают  
гипотезу, что  $E$  электрода, погруженного в р-р посто-  
ронних ионов, стабилизируется вследствие включения  
некоторого числа этих ионов в кристаллич. решетку  
поверхности электрода. Воспроизводимость результа-  
тов должна быть тем больше, чем ближе типы и пара-  
метры (II) кристаллич. решетки обоих металлов. Кри-  
сталлич. решетки Pt, Au и Ag одинакового типа, а их II  
блики друг другу; II решетки Cu и Pt различаются  
сильнее. II решетки Sr почти в два раза больше II ре-  
шетки Pt; Zn и K кристаллизуются в другой системе.

З. Grabowski  
7667. О механизме действия металл-оксидных элек-  
тродов. Яги Н. И., Зап. Ленингр. горн. ин-та,  
1956, 32, № 3, 183—192

Путем сравнения эксперим. и вычисленных из термо-  
динамич. данных значений электродных потенциалов  
найжены потенциалопределяющие р-ции As-, Sb- и Bi-  
электродов. Электродные потенциалы измерялись в бу-

ферных р-рах в области pH 2—13. Сделан вывод, что  
на As-электроде в кислой среде протекает р-ция:  
 $4\text{As} + 9\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HAsO}_2 + \text{As}_2\text{O}_3 + 16\text{H}^+ + 16\text{e}$ , а в шел.  
среде —  $2\text{As} + 9\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 10\text{H}^+ + 10\text{e}$ . На Sb-  
электроде в кислой среде идет р-ция:  $\text{Sb} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$   
 $\text{SbCOOH} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}$ , в шел. —  $4\text{Sb} + 9\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HSbO}_2 +$   
 $+ \text{Sb}_2\text{O}_3 + 16\text{H}^+ + 16\text{e}$ , в нейтр. —  $4\text{Sb} + 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{SbOOH} +$   
 $+ \text{Sb}_2\text{O}_3 + 14\text{H}^+ + 14\text{e}$ . На Bi-электроде во всем интер-  
вале pH идет р-ция  $4\text{Bi} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{BiOOH} + \text{Bi}_2\text{O}_3 +$   
 $+ 6\text{H}^+ + 12\text{e}$ . В р-рах с перемешиванием без аэрации  
в области т-р 20—30° определены температурные коэфф.  
для As-, Sb-, Bi-электродов, равные соответственно  
—0,0004; —0,0006; —0,0002. Найденные из этих экспери-  
ментов величины энтальпий близко совпадают с вели-  
чинами, рассчитанными теоретически, что подтверждает  
правильность выбора потенциалопределяющих р-ций  
на изученных электродах. И. Киселева

7668. Устойчивость показаний го времени металлок-  
сидных электродов (элементы подгруппы мышьяка).  
Яги Н. И., Зап. Ленингр. горн. ин-та, 1956,  
32, № 3, 192—200

Путем измерения э. д. с. цепи  $\text{M} | \text{буферный р-р} |$   
насыщ. р-р  $\text{KCl} | \text{насыщ. к. э.}$  изучалась устойчивость  
показаний As-, Sb- и Bi-электродов из литых стержней  
в области pH 1,75—12,21 в течение 10 час. Кол-во при-  
месей в металлах не превышало 0,5%. Измерения про-  
водились в спокойной среде, при перемешивании  
р-ров без аэрации, при перемешивании с аэрацией  
и при перемешивании в присутствии твердой фазы  
в виде измельченного кварца (для непрерывной  
механич. очистки поверхности электродов). As-элек-  
трод дает непрерывно возрастающие показания  
(в спокойной среде — до 50 мВ); при перемешивании  
р-ров он заметно растворяется, а при наличии твер-  
дой фазы — постепенно разрушается. Sb- и Bi-элек-  
троды наиболее устойчивы в р-рах при перемешива-  
нии в присутствии твердой фазы. Bi-электрод дает  
ошибки измерения pH по неустойчивому потенциа-  
лу не выше 0,1 а Sb-электрод — до 0,8 в шел. среде  
и до 0,1 — в кислой. Наличие диспергированного  
воздуха в р-ре меняет показания Sb-электрода на 0,2,  
а Bi-электрода — на 0,1 pH. И. Киселева

7669. Стандартные потенциалы галлоидно-серебряных  
электродов в этаноле и изменение свободной энергии  
при переносе  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  и  $\text{HI}$  из этанола в воду.  
Мукхерджи (The standard potential of the silver —  
silver halide electrodes in ethanol and the free  
energy change in the transfer of  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  and  $\text{HI}$   
from ethanol to water. Mukherjee L. M.), J.  
Phys. Chem., 1956, 60, № 7, 974—976 (англ.)

На основе измерений э. д. с. цепи из водородного и  
галлоидно-серебряного электродов (ГСЭ) в р-ре  $\text{HCl}$  в  
этаноле (РЖХим, 1956, 35448), а также р-ров  $\text{HBr}$  и  $\text{HI}$   
в этаноле путем экстраполяции и соответствующих  
пересчетов найдены стандартные потенциалы ( $E^\circ$ ) ГСЭ  
в этаноле, отнесенные к водородному электроду, как  
нулевому. Для электрода  $\text{Ag} | \text{AgBr}$   $E^\circ = -0,08155 \text{ в}$   
(в молярной шкале) или  $-0,06895 \text{ в}$  (в моляльной шкале),  
для электрода  $\text{Ag} | \text{AgI}$   $E^\circ = -0,25305 \text{ в}$  (в молярной  
шкале) или  $-0,24047 \text{ в}$  (в моляльной шкале). Вычислен-  
ное на основе этих значений и нормальных потенциалов  
ГСЭ в воде изменение молярной свободной энергии ( $\Delta F_0$ )  
при переносе  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  и  $\text{HI}$  из этанола в воду умень-  
шается в ряду  $\text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$ . В соответствии с ур-нем  
Борна найдено, что  $\Delta F_0$  линейно зависит от  $(1/r)$ , где  
 $r$  — кристаллохим. радиус аниона. Б. Марков

7670. Электрокапиллярные явления в пирометаллур-  
гических системах. Никитин Ю. П., Есин  
О. А., Докл. АН СССР, 1956, 107, № 6, 847—849  
Получены электрокапиллярные кривые для сульфидов  
Ni (96,1%  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  и 3,9% Ni), Cu (77,7% Cu, 1,8% Fe и  
20,5% S) при 1350—1400°, для сплава Mn-C (7% C,

0,14% Si, 0,37% P, 0,007% S) при 1480—1500° описанной авторами ранее методикой (Докл. АН СССР, 1952, 83, 341). Установлено, что при отсутствии внешнего электрич. поля поверхность изученных расплавов, контактирующая со шлаком, заряжена отрицательно. Плотность этого заряда ( $\epsilon$ ), найденная по ур-нию  $(\partial\sigma/\partial\phi) = -\epsilon$ , при  $\phi = 0$  равна для сульфида Ni  $15 \cdot 10^{-6}$ , для сульфида Cu  $12 \cdot 10^{-6}$  и для сплава Mn-C  $9 \cdot 10^{-6}$  к/см<sup>2</sup>. Для непосредственного определения  $\epsilon$  разработана методика измерения токов, возникающих при образовании свежей поверхности раздела металл — шлак при 1480—1500°. Величины  $\epsilon$ , найденные путем измерения токов заряжения для сплавов Fe-C и Mn-C, удовлетворительно согласуются со значениями  $\epsilon$ , рассчитанными по ур-ниям электрокапиллярных кривых. Б. Лепинских

**7671. Определение электрокинетического потенциала методом измерения тока течения. Сокальский** (Oznaczenie potencjału elektrokinetycznego metodą pomiaru prądu przepływu. Sokalski Zdzisław), Zesz. nauk. Politechn. Śląskiej, 1955, № 3, 7—40 (польск.).

Исследованы причины невоспроизводимости результатов определений электрокинетич. потенциала (ЭКП) чистой H<sub>2</sub>O (I) методом измерения тока течения. Отмечается, что расхождения результатов определений уд. электропроводности ( $\kappa$ ) I могут вызывать большие колебания значений ЭКП, поэтому особое внимание обращается на методику измерения  $\kappa$  I. Описан способ измерения  $\kappa$  I без отбора проб I из ячейки. Исследован метод измерения  $\kappa$  жидкости в капилляре, основанный на определении кривой изменения во времени потенциала конденсатора (K), заряжаемого током Гельмгольца. Показано, что при равномерном течении жидкости процесс заряжения K током Гельмгольца происходит по ур-нию  $\mu = \mu_{\text{макс}} [1 - \exp(-t/cw)]$ , где  $\mu$  — напряжение,  $t$  — время,  $c$  — емкость K,  $w$  — сопротивление, если I имеет фиксированное значение  $\kappa$ . Разработаны условия, при которых для одинаковых порций I получают воспроизводимые кривые заряжения K. Постоянные значения ЭКП получаются при применении I с данной  $\kappa$  и для данного капилляра только тогда, когда исследование ведут с одинаковой пробой I. В случае употребления раздельно приготовленных проб I, несмотря на тождественные значения их  $\kappa$ , получают различные ЭКП. St. Brzozowski.

**7672. Электрокинетические свойства и поверхностные реакции корунда. О'Коннор, Джохансен** (Electrokinetic properties and surface reactions of corundum. O'Connor D. J., Johansen P. G., Buchanan A. S.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 2, 229—236 (англ.).

В продолжение работы (РЖХим, 1954, 39306) методом потенциалов течения измерен  $\zeta$ -потенциал и с помощью выведенного ранее ур-ния (РЖХим, 1955, 48566) вычислена поверхностная плотность зарядов диффузной части двойного слоя  $q^d$  на частицах трех образцов разломного природного корунда (I) в воде. Исходный положительный  $\zeta$ -потенциал I уменьшается после прокаливания, вследствие образования AlO-OH или  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, перехода в отрицательный при прокаливании  $> 1000^\circ$  (поверхностная перекристаллизация, образование  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). После размельчения прокаленных образцов или длительной обработки их водой при 80° образуется слой Al(OH)<sub>3</sub> и  $\zeta$ -потенциал становится положительным. В разб. р-рах HCl положительные значения  $q^d$  увеличиваются (адсорбция Cl<sup>-</sup>); в более конц. HCl  $q^d$  становится отрицательным (обмен OH<sup>-</sup> на Cl<sup>-</sup>), в р-ре H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, наоборот, обмен анионов имеет место при слабых конц-ях к-ты, а адсорбция — при более высоких. В р-рах КОН происходит обмен катионами и положительные

значения  $q^d$  увеличиваются. В р-рах солей K<sup>+</sup>, Co<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup> происходит адсорбция катионов и  $q^d$  становится более отрицательным. В р-ре KН<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> положительные значения  $q^d$  увеличиваются со временем, что указывает на хим. взаимодействие анионов с поверхностью I; после отмывания водой  $q^d$  становится отрицательным. На прокаленной I происходит адсорбция H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

А. Городецкая  
**7673. О методах исследования в электрохимической кинетике. Понтелли** (Contributo ai metodi di studio della cinetica elettrochimica. Pionelli Roberto), Rend. Ist. lombardo sci. e lettere. Cl. sci. mat. e natur., 1955, 88, № 1, 51—71 (итал.; рез. англ.).

Обзор. Библ. 12 назв.

**7674. Влияние скорости реакции на плотность тока при исследовании хода реакции посредством измерения предельного диффузионного тока. Винкельман** (Der Einfluß der Reaktionsgeschwindigkeit auf die Stromdichte beim Verfolgen von Reaktionsverläufen durch den Diffusionsgrenzstrom. Winkelmann Detlef), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 9, 895—897 (нем.).

Выявлялись пределы применимости ур-ния диффузии  $i_d = (nFDC/8)$  (I) в случае, когда исследуемое электрохимически активное в-во (I) реагирует также химически в р-ре с другим в-вом (II), электрохимически неактивным. Показано, что для гомог. хим. р-ции при  $C_{II} > C_I$  в случае зависимости скорости р-ции лишь от  $C_I$  ур-ние (I) справедливо при  $D \approx 10^{-5}$  см<sup>2</sup> сек<sup>-1</sup>,  $\delta \approx 10^{-3}$  см и  $k \leq 10^{-1}$  сек<sup>-1</sup>; если скорость р-ции зависит лишь от  $C_{II}$ , ур-ние (I) справедливо при  $C_{II} : C_I \leq 10$  и  $k \leq 10^{-2}$  сек<sup>-1</sup>. При каталитич. ускорении хим. р-ции поверхностью электрода в случае зависимости скорости р-ции лишь от конц-ии I у поверхности электрода ( $C_I$ ) ур-ние справедливо при  $C_I = 0$ . Автор приходит к выводу, что ход р-ций со значениями  $i_{1/2}$ , равными нескольким сек. и больше, можно исследовать путем измерения  $i_d$ .

Н. Поляновская  
**7675. Влияние сольватации на теплоту активации процесса разряда иона водорода в органических растворителях. Минц, Собковский** (Wpływ solwatacji na ciepło aktywacji procesu rozładowania jonu wodorowego w rozpuszczalnikach organicznych. Minc Stefan, Sobkowski Jerzy), Roczn. chem., 1956, 30, № 1, 351—352 (польск.; рез. англ.).

Измерялось перенапряжение водорода на Hg-электроде при 19,7—58,6° в р-рах 0,1 н. HCl в этаноле, метаноле и воде в интервале  $i$   $10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-3}$  а/см<sup>2</sup>. Вычисленная по предложенной ранее ф-ле (Bockris J. O'M. и др., Trans. Faraday Soc., 1951, 47, 766) теплота активации разряда иона водорода в этих р-рах равна соответственно 18,8; 19,6; 21,4 ккал/э-ион при 20°.

J. Stecki  
**7676. Существует ли количественная зависимость между перенапряжением водорода и его растворимостью в металлах? Смяловский М.**, Бюлл. Польской АН, 1956, Отд. 3, 4, № 1, 43—46.

На основании истолкования результатов частично опубликованных работ автора (РЖХим, 1954, 37495, 37496; 1955, 31330, 31331; РЖМет, 1956, 1659) и других исследований, посвященных перенапряжению (II) водорода на металлич. катодах, выдвигается предположение, что в случае металлов с низким II водорода дегидрированные протоны могут проникать в глубь катода, образуя соединения MN<sub>x</sub> типа межметаллич. соединений по р-ции:  $x(H_2O)^+ + xe + M \rightarrow M(H+e)x$  (I)



(твердый р-р  $MH_x$  в металле) с последующим выходом водорода из глубины металла к поверхности ( $M(H^+e)x \rightarrow MH$ ) и образованием молекул  $H_2$  по рекомбинационному механизму или путем электрохим. десорбции. Наблюдаемое на данном металле II зависит как от отношения скоростей процессов (1) и  $H_3O^+ + e + M \rightarrow MH$  (т. е. от растворимости протонов в данном металле), так и от скорости десорбции (т. е. от свойств поверхности металла, как катализатора процесса рекомбинации атомарного водорода). J. Wojtowicz.

7677. Перенапряжение водорода на электролитически осажденном никелевом катоде в растворах соляной кислоты. Аммар, Авад (Hydrogen overpotential at electrodeposited nickel cathodes in hydrochloric acid solutions. A m m a r I. A., A w a d S. A.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 7, 837—841 (англ.)

Перенапряжение  $\eta$  водорода на Ni, электролитически осажденном на Pt, измерялось в 0,01, 0,05, 0,1 и 0,5 н. HCl при 25, 35, 45 и 55° в интервале  $i$  от  $10^{-6}$  до  $10^{-2}$  а/см<sup>2</sup>. При малых  $i$  наклон линейного участка кривых ( $\eta$ , lg  $i$ )  $b_1 = 0,053$ — $0,063$  в, а при больших  $i$   $b_2 = 0,105$ — $0,119$  в. При  $i = \text{const}$   $\eta$  практически не зависит от pH. Вычислена теплота активации  $\Delta H_0^*$  при равновесном потенциале, исходя из ур-ний:  $\partial \lg i_0 / \partial (1/T) = -\Delta H_0^* / 2,303 R (1) (\partial \eta / \partial T)_i = (\Delta H_0^* + a_1 F) / a F T (2)$ , где  $i_0$  — ток обмена. Результаты, полученные по ур-нию (1) ( $\Delta H_0^* \approx 10$  ккал), более воспроизводимы, чем по ур-нию (2). По приближенному ур-нию  $\exp(\lambda \eta_s F / RT) = 0,05$

( $\eta_s$  — значение  $\eta$ , при котором нарушается линейный ход кривой ( $\eta$ , lg  $i$ ) из-за протекания р-ции ионизации водорода) вычислены значения  $\lambda$  — число электронов, участвующих в элементарном акте р-ции, определяющей скорость процесса;  $\lambda = 0,7$ — $1,8$ , оно возрастает с уменьшением конц-ии к-ты и ростом  $T$ . Эксперим. результаты согласуются с предположением, что при малых  $i$  осуществляется электрохим.-каталитич. механизм, т. е.  $v_1 \approx v_2 \gg v_3 \approx v_4$ , где  $v_1$  — скорость разряда,  $v_2$  — скорость ионизации адсорб. водорода,  $v_3$  — скорость каталитич. десорбции и  $v_4$  — скорость электрохим. десорбции. При больших  $i$  осуществляется механизм замедленного разряда. П. Лумковец

7678. Обсуждение работы Дармуа-Сутра и Дармуа «Исследование перенапряжения водорода». — (Discussion of the communication of m-me G. Darmaois-Sutra et E. Darmaois: «Sur les recherches sur la surtension d'hydrogene», —), Bull. Soc. franç. electriciens, 1956, 6, № 66, 367—369 (франц.)

Краткое обсуждение работы (РЖХим, 1956, 39183). 7679. Адсорбция водорода на платино-золотых сплавах. Лантева К. А., Борисова Т. И., Сливко М. Г., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 1, 61—68

Методом кривых заряжения, снимавшихся в 1 н.  $H_2SO_4$  при  $i = 1 \cdot 10^{-2}$  а/см<sup>2</sup> на электродах, прокипяченных в 4 н. КОН и катодно отполированных, исследовалась адсорбция водорода на Pt, Au и сплавах (C) Pt-Au с содержанием Pt (в %) : 94,96; 90,46; 79,67; 60,03 и 40,33. Изучалась связь адсорбционных свойств металла со строением его d-подосы, имеющей свободные уровни в случае Pt и целиком заполненной в случае Au. Адсорбция водорода на C с 5,04 и 9,5% Au равна 245 и 225  $\mu\text{г}/\text{см}^2$  (для Pt 180  $\mu\text{г}/\text{см}^2$ ) и резко падает при дальнейшем увеличении содержания Au, достигая нуля для C с 59,63% Au. На Au-электроде адсорбированный водород практически полностью отсутствует. Изменению кол-ва адсорбированного водорода на C не соответствует изменению кол-ва свободных уровней в d-подосе C. Показано, что при различных способах обработки

Pt-электрода (в кипящей парской водке, кипящем 4 н. КОН или при прокаливании на воздухе) на его поверхности образуются окисные пленки, имеющие наибольшую прочность связи с поверхностью в случае прокалывания и наименьшую — в случае обработки КОН, причем кислород может сохраняться в катодной области до  $y = 0,08$  в. Кол-во адсорбированного водорода на Pt уменьшается в присутствии адсорбированного кислорода.

Н. Полиновская 7680. О механизме электрохимического образования кислородных соединений хлора на гладком Pt-электроде. I. Изучение кинетики реакций электрохимического окисления  $Cl^-$  и  $ClO_3^-$  ионов методом анодной полярографии. Яковлева Е. И., Розенталь К. И., Филиппов Т. С., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 4, 937—944

С целью исследования механизма р-ции электрохим. образования кислородных соединений хлора описанным ранее методом (РЖХим, 1954, 35690) измерялись полярографич. кривые анодного окисления  $Cl^-$  (I),  $ClO^-$  (II),  $ClO_2^-$  (III) и  $ClO_3^-$  (IV) на вращающемся Pt-электроде. Отчетливые волны получены для I на фоне 0,9 н.  $Na_2SO_4$  + 0,1 н.  $H_2SO_4$ , для II и III — на фоне 1 н. NaCl и для IV — на фоне 6 н.  $NaClO_4$ .  $E_{1/2}$  в этих условиях равны соответственно (по н. в. а.) 1,65, 0,41, 1,07 и 1,72 в. Предельные токи ( $i_d$ ) пропорциональны конц-иям I—IV в интервалах  $\sim 10^{-2}$ — $10^{-3}$  н. для I и IV и  $10^{-2}$ — $10^{-4}$  н. для II и III. Для I  $i_d$  возрастает на  $\sim 20\%$  при увеличении скорости изменения потенциала  $\phi$  от 4 до 32 мВ/сек;  $i_d$  зависит от состояния поверхности Pt и от pH (при конц-ии  $H^+$  ниже 0,2 н.). В этой области кислотности pH влияет и на  $E_{1/2}$  I; коэфф. наклона прямой ( $E$ , lg ( $i_d - i$ )/ $i$ ) растет с увеличением pH и становится постоянным (160 мВ) при конц-ии  $H^+$  выше 0,2 н. Для IV имеет место сильная зависимость  $E_{1/2}$  и  $i_d$  от pH и от конц-ии ионов фона;  $i_d$  не зависит от состояния поверхности и от скорости изменения  $\phi$  Pt-электрода; коэфф. наклона прямой [ $E$ , lg ( $i_d - i$ )/ $i$ ] равен 60—70 мВ. Показана возможность полярографич. определения I—IV при их совместном присутствии в р-ре. Предполагается, что в достаточной конц. р-рах HCl (1—0,1 н.) I окисляется до  $Cl_2$ ; в разб. р-рах HCl ( $10^{-2}$ — $10^{-3}$  н.) окисление I протекает до IV, причем в р-ции участвует активный кислород, адсорбированный на поверхности Pt (РЖХим, 1954, 35690); предполагается, что скорость всего процесса определяется стадией окисления ионов  $Cl^-$  кислородом, адсорбированным на Pt. Принимается также, что анодное окисление IV до  $ClO_4^-$  протекает через образование радикалов  $ClO_3$ , окисляющихся затем поверхностным кислородом до  $ClO_4^-$ .

Г. Флоранович 7681. Исправление к статье: Кричмар С. И. «Поляризационный механизм сглаживания при электрохимической полировке металлов», Докл. АН СССР, 1956, 109, № 3, 430

К РЖХим, 1956, 15714.

7682. Электрохимические характеристики расплавов в системе  $Sb-Sb_2S_3$ . Янагаса, Дердж (Electrochemical characteristics of melts in the  $Sb-Sb_2S_3$  system. Yanagase Tsutomu, Derge Gerhard), J. Electrochem. Soc., 1956, 103, № 5, 303—306 (англ.)

Проводился электролиз расплавов  $Sb-Sb_2S_3$  при 635—690° и плотностях тока  $i$  0,25—1,5 а/см<sup>2</sup>. Анодом служила жидкая Sb, на которой помещался расплав  $Sb_2S_3$ , насыщ. Sb, катодом — графитовый стержень. Катодный выход по току (ВТ) не превышает 60% и снижается с увеличением  $i$  и т-ры. Для выяснения причины низ-

кого ВТ измерялась уд. электропроводность ( $\kappa$ ) расплавов  $\text{Sb-Sb}_2\text{S}_3$ , содержащих 12,8–24% Sb. Найдено, что  $\kappa$  имеет положительный температурный коэфф. и возрастает с увеличением содержания Sb в расплаве. При  $t$ -рах выше  $800^\circ$  для всех расплавов  $\kappa$  превышает  $5 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Эти факты указывают на большую долю электронной проводимости, чем и объясняется низкий ВТ при электролизе. Для Sb, находящейся в равновесии с расплавом  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\kappa$  равна 9200 и 9300  $\text{ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  при 800 и  $900^\circ$ .

Б. Ленинских  
7683. Исследование анодного процесса в алюминиевой ванне. Антипин Л. Н., Худяков А. Н., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 6, 908–914

Изучался состав анодных газов (АГ) и величина поляризации в зависимости от плотности тока  $i$  при электролизе криолит-глиноземного расплава (40% NaF, 57%  $\text{AlF}_3$  и 3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) при  $790^\circ$ . Состав АГ в зависимости от  $i$  меняется от 100% CO при  $i = 0$  до 85%  $\text{CO}_2$  при  $i > 0,3 \text{ а/см}^2$ , причем это изменение происходит не монотонно. На кривой зависимости состава АГ от  $i$  имеются 2 перегиба при 0,1 и  $0,3 \text{ а/см}^2$ . По мнению авторов, первый участок кривой отвечает электрохим. р-ции образования адсорбционных комплексов на наиболее активных атомах графитового электрода. При  $i > 0,1 \text{ а/см}^2$  разряд кислородсодержащих ионов протекает не только на активных участках решетки углерода, но и в межбазисных плоскостях, чем и объясняется образование эквимолекулярной смеси CO и  $\text{CO}_2$ . Третий участок ( $i > 0,3 \text{ а/см}^2$ ) отвечает разряду кислородных ионов на участках, уже занятых сорбированным ранее кислородом. На анодной поляризационной кривой найдены изломы, соответствующие тем же значениям  $i$ . Отмечается, что зависимость потенциала углеродистого анода от  $i$  хорошо описывается ур-нием газового кислородного электрода.

Б. Ленинских  
7684. Высокотемпературный алюминиево-кислородный гальванический элемент. Антипин Л. Н., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 6, 1425–1426

Измерялись э. д. с. гальванич. элемента, электродами которого служили королки жидкого Al при  $1000^\circ$  и Cu-трубка, один конец которой был погружен в электролит (40,5%  $\text{AlF}_3$  + 57,85% NaF + 2,65%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), а другой — соединен с атмосферой. Погруженный в электролит конец трубки был снаружи изолирован углеродно-карборундовой массой. В течение длительного времени элемент давал ток более 0,5 а при напряжении 0,15 в. Показано, что токообразующим процессом является  $2\text{Al} + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Б. Ленинских  
7685. Полярографическое определение числа электронов, участвующих при электрохимическом восстановлении висмута в расплавах. Човнык Н. Г., Ващенко В. В., Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 4, 710–712

Полярограмма  $\text{BiCl}_3$  в расплаве равномолекулярной смеси  $\text{AlBr}_3$  + NaCl, измеренная с помощью стационарного вольфрамового микроэлектрода, содержит одну четкую волну. График  $E, \lg [i/(i_d - i)]$  — прямая линия с угловым коэфф. 0,048 в, что соответствует процессу  $\text{Bi}^{3+} + 2e = \text{Bi}^0$ . Отсутствие на полярограмме перегибов, соответствующих восстановлению  $\text{Bi}^{3+}$ , указывает на неустойчивость  $\text{BiCl}$ .

С. Жданов  
7686. Взаимодействие анионов хрома ( $6+$ ) с поверхностью металлического хрома. Коттл, Морган (Interaction of chromium (VI) anions with chromium metal surfaces. Kottle Sherman, Morgan L. O.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 6, 738–741 (англ.)

Исследовалось соответствие между адсорбцией (А) анионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  (I) ( $3,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ), меченных изотопом  $\text{Cr}^{51}$ , на Cr и электродным потенциалом ( $\varphi$ ) активного Cr (II), пассивного Cr (III) (полученного при обработке

Cr кипящей конц.  $\text{HNO}_3$ ) и травленного соляной  $\kappa$ -той Cr (IV). А определялась путем измерения радиоактивности образцов Cr. Кривые изменения кол-ва адсорбированных ионов I на единицу видимой поверхности Cr во времени характеризуются для каждого вида образцов Cr двумя изменениями наклонов, т. е. двумя изменениями скорости А. Эти изменения качественно одинаковы, хотя колич. различны для II, III и IV. На основе предположения о сплошном мономолекулярном покрытии Cr ионами I из данных по А рассчитаны факторы неоднородности поверхности II, III и IV при каждой постоянной скорости А. Измерениями зависимости  $\varphi$  Cr от времени показано, что резкое изменение скорости А наступает в момент достижения постоянного значения  $\varphi$ . Кривые зависимости  $\varphi$  от А для II и IV имеют начальные линейные участки, наклон которых различен для II и IV, но не зависит от конц-ии  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  в интервале  $10^{-5}$ – $10^{-3} \text{ M}$ . Из данных измерения А и  $\varphi$  рассчитан дипольный момент адсорбированного иона I ( $1,40 \cdot 10^{-18}$  эл.-ст. ед.). Г. Флорианович

7687. Защитная пленка на титане в соляной кислоте. Оцука (Protective film on titanium in hydrochloric acid. Otsuka Rikuro, J. Scient. Res. Inst., 1955, 49, Dec., 319–324 (англ.))

Скорость растворения (СР) Ti в 0,5–31,1%-ной HCl при комнатной  $t$ -ре возрастает с ростом конц-ии (C) HCl. Для  $C < 23\%$  найдена параболич. зависимость между убылью веса образца Ti и временем. Последовательное погружение образца в 0,5, 1,0, 2,5 и т. д. до 31,1% HCl приводит к уменьшению СР в данном  $\rho$ -ре по сравнению с СР образцов, не подвергавшихся предварительной обработке, и обеспечивает практически полное отсутствие растворения Ti вплоть до  $C \approx 18\%$ . Такой же эффект наблюдается для сплавов Ti, содержащих менее чем 15% Cr, 10% Al или 1% Be. Уменьшение СР сопровождается почернением образца и покрытием его поверхности очень прочно пристающей к Ti электропроводной защитной пленкой. Предполагается, что пленка состоит из гидрида Ti, что доказывается исчезновением ее при нагревании в вакууме до  $900^\circ$ , а также образованием пленки с теми же свойствами при выдерживании Ti в струе  $\text{H}_2$  в течение 3 суток при комнатной  $t$ -ре. Пленки с наиболее эффективным защитным действием получены при суточной катодной обработке Ti ( $1 \text{ а/дм}^2$ ) в 0,1 н. NaCl. Г. Флорианович

7688. Изучение коррозии. II. Влияние электрических свойств электрода на измерение потенциала при поляризации прерывистым током. III. Анодное пассивирование железа и катодное пассивирование магнетита. Пражак, Пражак (Studium korose. II. Vliv elektrických vlastností elektrody na měření potenciálu při polarisaci přerušovaným proudem. III. Anodická pasivace železa a katodická pasivace magnetitu. Prazak Milan, Prazak Vilem), Chem. listy, 1955, 49, № 3, 294–301; № 8, 1139–1143 (нем.); Сб. Чехосл. хим. работ, 1956, 21, № 1, 63–72, 73–78 (нем.; рез. русс.)

II. С целью исследования влияния электрич. свойств граничного слоя между твердым электродом (Э) и электролитом на собственно электрохим. потенциал (E) Э при поляризации прерывистым током снимались соответствующие осциллограммы для анодно поляризованных Sb- и Al-электродов в 0,25 M  $\text{NaHCO}_3$  и Fe-электрода в 0,1 M  $\text{NaNO}_3$ , а также для специально подобранных электрич. схем, состоящих из омич. сопротивлений (R) и емкостей (C) и имитирующих системы твердый электрод/ $\rho$ -р (эти системы рассматривались как конденсаторы, проводящими пластинами которых является Э и электролит, а диэлектриком — окисный слой на Э). Из сопоставления результатов измерений с электрич. схемами с данными электрохим. измерений следует, что при поляризации Э прерывистым то-

дом  $R$  и  $C$  граничного слоя могут существенно изменить  $E$ . Эти изменения  $E$  зависят от произведения  $RC$  и особенно велики для пассивных  $Z$ , покрытых пленками с высокими изолирующими свойствами.

Г. Флоринанович

III. Осциллографич. методом изучено катодное пассивирование магнетита (I) и анодное пассивирование Fe в 1 н.  $H_2SO_4$ . Потенциал пассивного слоя при анодной пассивации соответствует равновесию  $FeO/Fe_2O_3$ . При катодном пассивировании потенциал пассивного слоя соответствует равновесию  $Fe/FeO$ . В области потенциала между значениями, соответствующими равновесиям  $Fe/FeO$  и  $FeO/Fe_2O_3$ , в  $H_2SO_4$  растворяется как Fe, так и I. При более отрицательных потенциалах устойчивым является Fe, при более положительных — I. Однако и в пассивном состоянии Fe и I медленно растворяются, причем коррозионные токи соответствуют скорости диффузии или скорости р-ции в твердой фазе. Сообщение 1 см. РЖХим, 1956, 50381.

V. Sasena  
7689. Диффузия электролитов и полярографический метод. Ответ Я. П. Гохштейну. Мицка К., Влчек А. А. Ж. аналит. химии, 1956, 11, № 4, 510—512

Дискуссионная статья (РЖХим, 1955, 48584).

7690. Диффузия электролитов и полярографический метод. Ответ К. Мицке и А. А. Влчеку. Гохштейн Я. П., Ж. аналит. химии, 1956, 11, № 4, 513—516

Дискуссионная статья (см. пред. реф.)  
7691. Полярографическое поведение иона свинца в хлоридном растворе. Панов (The polarographic behavior of the lead ion in chloride solution. Pappoff Paolo), Suomen kem., 1956, 29, № 4, B97—B101 (англ.)

Дискуссионная статья (см. РЖХим, 1956, 39299). Рассмотрен вопрос о величинах констант образования комплексов  $Pb^{2+}$  с Cl, вычисляемых из полярографич.  $E_{1/2}$ . С. Жданов

7692. Исследование комплексов меди с ароматическими кислотами и фенолами методом осциллографической полярографии. Горюховский В. М., Нигматуллин Р. Ш., Уч. зап. Казанского ун-та, 1956, 116, № 1, 162—166

На капальном Hg-электроде сняты осциллограммы (0), (I, V) р-ров  $Cu^{2+}$ , содержащих салицилат Na (I), сульфосалициловую к-ту (II), пирокатехин (III), параминьосалицилат Na (IV), гваяколысульфонат K (V), ацетилсалицилат Na (VI) и фталевую к-ту (VII) на фоне  $NaNO_3$ , а также р-ра  $Cu^{2+}$ , не содержащего органич. в-в и р-ра  $Cu^{2+}$  с присутствием  $Na_2SO_3$  на фоне  $Na_2SO_4$ . О ионов  $Cu^{2+}$  на фоне  $NaNO_3$  имеет асимметричный вид — два сближенных пика в катодной части и один пик в анодной части; предполагается, что за необратимой (несимметричная часть O) р-цией  $Cu^{2+} + e \rightarrow Cu^+$  следует обратимая стадия  $Cu^+ + e \rightarrow Cu$ , с которой конкурирует р-ция диспропорционирования  $2Cu^+ = Cu^{2+} + Cu$ . О р-ра  $Cu^+$  имеет симметричную форму, что подтверждает обратимость р-ции  $Cu^+ + e \rightarrow Cu$ . При сдвиге  $E$  в отрицательную сторону возрастает роль р-ции восстановления  $Cu^+$ . О р-ров I—VII имеют качественно такое же расположение пиков, отличающихся друг от друга только величиной и формой; предполагается, что в р-рах I—VII существует только комплекс  $Cu(2+)$ , восстанавливающийся необратимо. Вид O зависит от строения алдеида (I—VII) и от pH р-ра. С. Жданов

7693. К вопросу о полярографировании на фоне  $NH_4Cl - NH_3$  — сегнетова соль. Чернэтеску, Пони, Раля, Понеску (Asupra polarografierii ionilor in solutie de baza:  $CINH_4 - NH_3$  — sare seignette. Cernătescu R., Poni Marg. P., Ralea R., Popescu I.), Studii și cercetări științ. Acad. RPR. Fil. Iasi, 1955, 6, № 3—4, 89—102 (рум.; рез. русс., франц.)

Определены интервалы потенциалов, при которых восстанавливаются  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $As^{3+}$  на фоне 1 M  $NH_4Cl$  + 1 M  $NH_3$  + + 0,2 M сегнетова соль с добавкой желатин;  $Fe^{3+}$  не восстанавливается. В смеси можно определить ионы  $Cu^{2+} - Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+} - Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+} - Sb^{3+} - Pb^{2+} - Zn^{2+}$ ,  $Bi^{3+} - Ag^+$ ,  $Bi^{3+} - Sb^{3+} - Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+} - Cd^{2+} - Pb^{2+} - Bi^{3+}$ ,  $Bi^{3+} - As^{3+}$ ,  $Zn^{2+} - As^{3+}$ . В присутствии  $Sb^{3+}$  волна  $As^{3+}$  возрастает, что приписывается их совместному определению.

С. Жданов

7694. Денитрогенизация воды активированным углем и ее полярографический контроль. Мицка К., Калвада (Depyrogenace vody aktivním uhlím a její polarografická kontrola. Míčka Karel, Kalvoda Robert), Českosl. farm., 1956, 5, № 3, 138—140 (чеш.; рез. русс., англ., нем.)

Для контроля процесса удаления поверхностно-активных в-в и пирогенов из р-ров электролитов активированным углем (АУ) (денитрогенизация) (РЖХим, 1956, 61188) используется способность этих в-в устранять полярографич. максимумы (М). С этой целью используется М 2-го рода на волне  $Cd^{2+}$  ( $10^{-3}$  M) на фоне 1 M  $NH_4Cl$ . К 8 мл исследуемой воды прибавляют 2 мл 5 M  $NH_4Cl$  и 0,1 мл 0,1 M  $CdCl_2$  и снимают полярограмму. Затем прямо в ячейку добавляют АУ до тех пор, пока М на волне  $Cd^{2+}$  не перестанет возрастать. Расчет производят либо по миним. кол-ву АУ, необходимого для полного развития М, либо путем сравнения полярограмм р-ра до и после добавления АУ. С. Жданов

7695. Полярография некоторых координационных соединений платины. III. Ионы типа тетраминплатино-иона. Холл, Плауман (Polarography of some coordination compounds of platinum. III. Ions of the tetrammineplatinum (II) type. Hall J. R., Plowman R. A.), Austral. J. Chem., 1956, 9, № 1, 14—24 (англ.)

Изучалось восстановление (В) *транс*-(I) и *цис*-[Pt( $NH_3$ )<sub>2</sub>( $C_6H_5NH_2$ )<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (II), [Pt( $C_6H_5N$ )<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> (III), [Pt( $NH_3$ )( $C_6H_5N$ )<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (IV), [Pt( $CH_3NH_2$ )<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> (V), *транс*-(VI) и *цис*-(Pt( $NH_3$ )<sub>2</sub>( $C_5H_5N$ )<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> (VII), [Pt( $C_2H_4$ ( $NH_2$ )<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (VIII), [Pt( $NH_3$ )<sub>2</sub>( $C_5H_5N$ )]<sup>2+</sup> (IX), [Pt( $NH_3$ )<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> (X) и [Pt{(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH}<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> на капальном Hg-катоде на фоне 0,1 M KCl. I—III дают волну с сильно развитым максимумом, который подавляется желатиной. Для IV—XI наблюдается непрерывное выделение тока выделения  $H_2$ , катализируемого Pt. Желатина затрудняет В I—IV и VIII и облегчает В V—VII и IX—XI. Волны I—III соответствуют необратимому двухэлектронному В. В некоторых случаях наблюдаются вторые волны, соответствующие выделению  $H_2$ ;  $i_{пр}$  ограничен кол-вом Pt, возникающим на катоде. Судя по приближенно определенным  $E_{1/2}$ , трудность В возрастает в ряду I—XI. *Транс*-изомеры восстанавливаются легче, чем *цис*-изомеры. Обсуждается зависимость легкости В от строения ионов. Сообщ. II РЖХим, 1956, 57673. С. Жданов

7696. Реакция аминокислот с сероуглеродом. Полярографическое изучение дитиокарбаминных кислот. Заградник (Reaktionen der Aminosäuren mit Schwefelkohlenstoff. Polarographische Studie der Dithiocarbaminocarbonsäuren. Zahradník R.), Сб. чехосл. хим. работ, 1956, 21, № 2, 447—458 (нем.; рез. русс.)

См. РЖХим, 1954, 39314; 1956, 13287, 32124.

7697. Поверхностные эффекты при электрическом пробое жидкостей. Гаустер (Über Oberflächeneffekte beim elektrischen Durchbruch von Flüssigkeiten. Gauster W. F.), Osterr. Ingr-Arch., 1956, 10, № 2—3, 160—167 (нем.)

Обзор. Библ. 39 назв.

В. Ш.



7698 Д. Полярографическое поведение diketонов. Витяева С. И. Автореф. дисс. канд. хим. н. Среднеаз. политехн. ин-т, Ташкент, 1956

См. также: Электроосаждение металлов 8911. Коррозия 7776, 10547, 10563. Полярография 7407, 7803, 8384—8386, 8402, 8459, 8466, 8471, 8474, 8581, 8590, 8591, 8601, 8617, 10689. Хим. источники тока 8917. Электропроводность 7340. Методика электрохим. измерений 8388, 8389, 8459, 8711—8715, 8913. Газовая электрохимия 7517, 7772. Др. вопр. 7064, 8899, 8903

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДсорбция. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

Редактор Н. А. Фуке

7699. Поверхностное натяжение простейших оксидных систем. Попель С. И., Есин О. А., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 6, 1193—1201 (рез. англ.)  
Методом наибольшего давления образования пузырьков измерено поверхностное натяжение ( $\sigma$ ) систем: FeO—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I), FeO—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> (II), FeO—SiO<sub>2</sub>—MnO (III), FeO—CaO—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (IV), FeO—Na<sub>2</sub>O—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (V) и FeO—CaO—SiO<sub>2</sub> при 1300—1400° в атмосфере азота. Показано, что FeO во всех системах является поверхностноинактивным компонентом ( $\sigma$  при содержании ~3 вес. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> равно ~590 эрг/см<sup>2</sup>). В I поверхностноактивной является Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, снижающая  $\sigma$  при содержании 15,1% до 490 эрг/см<sup>2</sup>. Расчет адсорбции Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I) по ур-нию Гиббса дает значение  $\Gamma_{\text{макс.}} = 0,8 \cdot 10^{-9}$  моль/см<sup>2</sup>. Понижение  $\sigma$  обнаруживается и в II при увеличении конц-ии трехвалентного железа. В III слабо поверхностноактивна SiO<sub>2</sub>; кривая зависимости  $\sigma$  от содержания SiO<sub>2</sub> позволяет с помощью экстраполяции оценить  $\sigma$  чистой MnO примерно в 595 эрг/см<sup>2</sup>. CaO в IV и особенно Na<sub>2</sub>O в V проявляют сильную поверхностную активность, уже при малых конц-иях заметно снижая  $\sigma$ . Рассматривая изученные системы как ионные жидкости, авторы истолковывают полученные данные на основе представления об изменении потенциальной энергии поверхностных слоев расплавов при адсорбции катионов Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> и образующихся в объеме комплексных анионов типа Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> и др. А. Таубман

7700. Уравнение Этвёша (о специфике свободной поверхностной энергии жидкостей). Белоглазов К. Ф., Зап. Ленингр. горн. ин-та, 1956, 32, № 3, 97—119

В результате детального рассмотрения ур-ния Этвёша  $\sigma(Mv)^{1/2} = K(T_{\text{кр.}} - T) = 2,12 \Delta T$  (1) и аналогичных ему ур-ний, выведенных другими исследователями, а также на основе предположения, что молекулы жидкости, формируя поверхностный слой, испытывают ограничение в свободе перемещения, т. е. теряют то или иное число степеней свободы, автор представляет ур-ние (1) в виде:  $\sigma S_m = 1/2(z-i) R \Delta T$  (2) ( $S_m$  — площадь 1 моля в-ва в поверхностном слое,  $z$  и  $i$  — число степеней свободы молекулы в состоянии пара и в слое,  $R$  — газовая постоянная) и заключает, что величина  $\Delta T/\sigma$ , пропорциональная  $S_m$ , характеризует строение ориентированных в слое молекул жидкости в большей степени, чем отклонения константы  $K$  ур-ния (1) от ее нормального значения. На основании указанных соображений построены кривые  $\Delta T/\sigma = f(\theta)$  ( $\theta = T/T_{\text{кр.}}$ ) и рассчитаны значения  $S_m$  для членов гомологич. рядов эфиров, спиртов, к-т, аминов и углеводородов, а также для молекул простых неорганич. соединений. Установ-

лено, что во всех рядах  $S_m$  растет с длиной цепи, указывая, вопреки гипотезе Ленгмюра, на плоскую ориентацию цепей в слое чистых жидкостей (за немногими исключениями). Величина  $K$  ур-ния (1) является постоянной только в пределах ряда и различна для одно-, двух- и полиатомных молекул. Показано, что ур-ние (2) приводит к значениям  $S_m$ , хорошо согласующимся с литературными данными. Ход кривых ( $\Delta T/\sigma$ ,  $\theta$ ) позволяет судить о степени ассоциации молекул жидкостей и ее изменении с  $T$ . А. Таубман

7701. Эффект смачивания и поверхностное натяжение твердых тел. [I]. Изменение склерометрической твердости некоторых минералов и камней при смачивании жидкостями. [II]. Изменение склерометрической твердости металлов при смачивании их жидкостями. [III]. Изменение склерометрической твердости металлов при смачивании некоторыми маслами. [IV]. Испытание смазочного действия на поверхностях шала и подшипника. Сато (Studies on the wetting effect and the surface tension of solids. The change in scratch hardness of some minerals and rocks due to wetting by liquids. The change in scratch hardness of metals due to wetting by liquids. The change in scratch hardness of metals due to wetting by some oils. A test of lubricating effect on the surfaces of shaft and bearing. Sato Mizuh o, Proc. Japan Acad., 1955, 31, № 8, 526—529; № 9, 620—623; № 10, 713—715; 716—717 (англ.))

[I] Указанным в части [II] методом определена склерометрическая твердость (СТ) стекла, гематита, магнетита, серпентина, кальцита, мрамора и точильного камня. При увлажнении этих материалов водой СТ падает на 19—25%. Для более мягких минералов эффект выше, а для более твердых ниже. Эффект возрастает с уменьшением нагрузки при давлении. Более слабый эффект наблюдается при смачивании метанолом и глицерином. См. также РЖХим, 1955, 54764; 1956, 9493. Н. Фуке

[II]. На поверхности образцов из стали, Al и Mg наносились дапанины и измерялась их ширина. Установлено, что смачивание металлов приводит к увеличению ширины метки, т. е. к уменьшению СТ. Найдено, что относительное уменьшение СТ при смачивании разных образцов одной и той же жидкостью тем больше, чем меньше СТ металла, которую автор считает пропорциональной поверхностному натяжению. При смачивании образца различными жидкостями (метанол, глицерин, вода) СТ падает с увеличением поверхностного натяжения жидкости. Чем меньше нагрузка, при которой наносится на образце дапанина, тем больше относительное уменьшение СТ металла при смачивании. Это указывает, что смачивание уменьшает силы связи между атомами металла, находящимися только в поверхностном слое. Ю. Никитин

[III] Показано, что смачивание стали силиконовым маслом, керосином, веретенным и соевым маслом увеличивает СТ соответственно на 22,7; 18,5; 20,6 и 5,2%. Аналогичное явление наблюдается и у других металлов, напр. меди и дуралюмина. Никакой связи между поверхностным натяжением масел и его влиянием на СТ установить не удалось. Обсуждаются возможные причины эффекта.

[IV]. Обнаруженное автором увеличение СТ металла при смачивании маслом может служить для характеристики смазочного действия масла. Масло не только предохраняет металл от коррозии, но и увеличивает устойчивость поверхности к внешним воздействиям. И. Слоним

7702. Термодинамика проникновения молекул в нослой при постоянной площади последнего. Часть 2. Андерсон, Петика (The thermodynamics

of monolayer penetration at constant area. Part 2. Anderson P. J., Pethica B. A.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 8, 1080—1087 (англ.)  
 Описанным в части 1 (РЖХим, 1956, 42855) методом научно проникновение додецилсульфата натрия (I) в монослой цетилового спирта (II) на поверхности раздела воздух/0,5 M NaCl с боратым буфером pH 7. Сняты изотермы зависимости поверхностного давления смешанного монослоя  $\pi$  от конц-ии I при площади исходного монослоя 21,2 Å<sup>2</sup> на молекулу II и т-рах 7, 12 и 19°; рассчитаны площади, приходящиеся на молекулу I при разных  $\pi$ . С помощью выведенных авторами ур-ний типа Клапейрона — Клаузиуса рассчитаны величины интегральной парц. молярной теплоты проникновения  $\Delta\bar{H}$  и изостерической парц. молярной теплоты проникновения  $\Delta\bar{H}^*$ . Показано, что  $\Delta\bar{H}$  почти не зависит от т-ры и  $\pi$ ;  $\Delta\bar{H}^*$  сильно меняется при изменении т-ры и площади на молекулу I. И. Слоним

7703. Об одной устойчивой форме свободной поверхности тонкого слоя нагреваемой жидкости. Алимов Р. З., Докл. АН СССР, 1956, 109, № 3, 559—560  
 На горизонтальном металлич. цилиндре диам. 22 мм, помещенном в поток капелек воды диам. 50—150 мк, свободно падающих под действием силы тяжести, образуется пленка жидкости толщиной 20—200 мк. Если т-ра цилиндра не превышает 80°, свободная поверхность пленки остается гладкой. При т-ре >80° образуются кольцевые выступы и впадины по длине цилиндра; на 1 см располагается 1,7—2,0 выступа и впадины. Такое состояние сохраняется до т-р, близких к т-ре кипения, затем вся жидкость испаряется. Образование волнообразной устойчивой формы поверхности слоя жидкости при значительных градиентах т-ры поперек слоя связано с возникновением разности поверхностного натяжения. В поверхностных слоях возникает движение жидкости от впадин к вершинам волн, а в нижних слоях жидкость движется в противоположном направлении. И. Слоним

7704. К вопросу о влиянии смазок на процесс трения. Кузнецов В. Д., Лоскутов А. И., Кисурин Л. М., Докл. АН СССР, 1956, 109, № 1, 124—126

На видоизмененной установке В. П. Лазарева и Б. В. Дерягина (Тр. 2 Всес. конфер. по трению и износу в машинах. 1947, 1, 77) измерен износ колец из меди, латуни и бронзы при трении о них медной проволоки и время до разрыва проволоки. В качестве смазок использовались р-ры стеариновой к-ты (I) в трансформаторном масле и р-ры ядрового мыла, содержащего 72% олеата Na (II), в дистилл. воде. Во всех случаях увеличение конц-ии I в масле приводит к возрастанию износа кольца и проволоки; увеличение конц-ии II в воде дает обратный эффект. Возрастание износа с ростом конц-ии I объясняется образованием стеаратов с металлами; в этом случае химизм превалирует над уменьшением коэфф. трения. II не вступает в хим. р-ции с металлами, а только уменьшает коэфф. внешнего трения; при этом износ уменьшается. И. Слоним

7705. Граничные фазы как особое агрегатное состояние жидкостей. Дерягин Б. В., Карасев В. В., Зорин З. М. Сб. посвящ. памяти акад. П. П. Лазарева. М., АН СССР, 1956, 65—83  
 См. РЖХим, 1954, 30393; 1955, 13704.

7706. О возникновении поверхностных извержений при обмесе вещества в каплях. Крэнелин, Нейман (Über die Entstehung von Grenzflächen-eruptionen bei dem Stoffaustausch an Tropfen. Kroepelein H., Neumann H. J.), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 15, 347—348 (нем.)  
 Методом смывов изучен механизм образования «извержений» (II) на поверхности капли воды. р-ра уксус-

ной к-ты, вытекающего из капилляра, погруженного в уксусноэтиловый эфир. Вследствие диффузии из капли в р-р конц-ия к-ты в капле уменьшается. Струйка более конц. р-ра с большим уд. весом вытекает из капилляра внутри капли, достигает поверхности капли, и в месте соприкосновения струйки с поверхностью благодаря разности поверхностного натяжения происходит II; затем содержимое капли перемещается и процесс повторяется. Если капля воды стекает из капилляра в р-р уксусной к-ты в уксусноэтиловом эфире, вытекающая вода легче р-ра, образующегося внутри капли, и собирается сверху ее, при этом II направлено внутрь капли. При прибавлении поверхностноактивных в-в II ослабляется, а при большой конц-ии — прекращается. Интенсивность II уменьшается с увеличением времени образования капли, когда конц-ия успевает выравняться. И. Слоним

7707. Адсорбция комплексных аммиаков и других комплексных ионов цинка, меди, кобальта, никеля и серебра на силикагеле. Смит, Джейкобсон (Characteristics of adsorption of complex metal-ammines and other complex ions of zinc, copper, cobalt, nickel and silver on silica gel. Smith Grant W., Jacobson Howard W.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 7, 1008—1012 (англ.)

Сняты изотермы адсорбции (A) из р-ров на силикагеле (I) комплексов Zn, Cu, Co, Ni и Ag с аммиаком, этилендиаминном и диэтилендиаминном. Гидратированные ионы указанных металлов слабо адсорбируются на I, образование комплексов сильно увеличивает A. Авторы объясняют это образованием водородных связей между атомами кислорода на поверхности I и азотсодержащими аддендами комплексов. Величина A определяется строением и устойчивостью комплексов. Для аммиаков A уменьшается в ряду  $Zn > Cu > Co > > Ni > Ag$ . Комплексы металлов с этилендиаминном с координационным числом 6 адсорбируются сильнее, чем при координационном числе 4. Сравнение спектров поглощения р-ров комплексов Cu до и после A на I показывает, что при A происходит диссоциация комплексов; по-видимому, диссоциация имеет место и в р-ре и на поверхности. Отношение  $NH_3 : Cu$  в адсорбате выше, чем в р-ре. Чем более устойчив комплекс, тем ближе состав адсорбата к составу комплекса в р-ре. И. Слоним

7708. Применение дезактивированного угля для выделения ароматических соединений. Асатур, Далглиш (The use of deactivated charcoals for the isolation of aromatic substances. Asatour A., Dalgliesh C. E.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2291—2299 (англ.)

Активный уголь к-талитывают с 1,5%-ным спирт. р-ром стеариновой к-ты, октадекана или октадециламина, промывают и сушат. Полученный дезактивированный уголь (ДАУ) способен избирательно адсорбировать ароматич. соединения из водн. р-ра в присутствии избытка алифатич. и неорганич. соединений. Ароматич. соединения, адсорбированные на ДАУ, могут быть затем вытеснены обработкой водн. р-ром фенола; ДАУ освобождают от фенола перегонкой с паром. Показано, что ДАУ, адсорбирующий при дезактивации 4% стеариновой к-ты, не поглощает ионов  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  и несколько поглощает ионы  $J^-$ ; не адсорбируются мочевины, креатинин, глюкоза, галактоза, лактоза, глюкозамин, алифатич. аминокислоты. Хорошо адсорбируются из 0,005—0,0005 M р-ров и могут быть элюированы с высоким выходом производные бензола, пирролы, производные пиридина, индолы, пурины, пиримидины. При извлечении из р-ров ароматич. соединений с основными аминогруппами для элюирования применяют фенол, подкислен-

ный уксусной к-той, или дезактивируют уголь октадециламином.

И. Слоним  
7709. Отсутствие непрерывности при адсорбции многоосновных кислот из водных растворов на геле глинозема. Джайн, Джайн (Discontinuities in the adsorption of polybasic acids from aqueous solutions on alumina gel. Jain K. D., Jain M. K.), J. Indian Chem. Soc., 1956, 33, № 6, 443—445 (англ.)

Изучена адсорбция к-т на геле гидрооксида алюминия, полученном осаждением сульфата Al аммиаком, промывкой и сушкой при 60—70° и активированием в течение 4 час. при 280—290°. Величина адсорбции при 19° и конц-ии к-т 0,625—0,925 M определялась титрованием и потенциометрич. методом; снималось много точек для каждой изотермы. Для одноосновных к-т изотермы адсорбции представляют собой прямые; для многоосновных к-т (щавелевой, лимонной, винной и янтарной) получены зигзагообразные кривые.

И. Слоним  
7710. Изучение влияния сернистого натрия на взаимодействие ксантогената с поверхностью благородных металлов. Лантев С. Ф., Плакени И. Н., Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1956, № 6, 126—135

Методом радиоактивных индикаторов исследовано взаимодействие в р-ре  $\text{Na}_2\text{S}^{35}\text{S}$  (I) как флотореагента-регулятора с поверхностью Pt, Au, Ag, Cu и их сплавов, а также влияние I на закрепление на этих поверхностях реагента-собираателя, бутилксантогената калия  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCCS}^{35}\text{Na}$  (II). Показано, что в присутствии кислорода воздуха металлы по своей активности по отношению к ионам  $\text{HS}^-$  и  $\text{S}^{2-}$  располагаются в ряд  $\text{Ag} > \text{Au} > \text{Pt}$  при промежуточном положении сплавов. В отсутствие  $\text{O}_2$  взаимодействие Au и I не имеет места. При совместном присутствии в р-ре I и II р-ция Au и Ag с II подавляется, причем для Ag для этого требуется большая конц-ия I, чем для Au. Эта депрессия вызывается не  $\text{HS}^-$ , а  $\text{S}^{2-}$ -ионами, вытесняющими II с поверхности металла, что подтверждено прямыми опытами по десорбции и объемной р-цией обмена суспензии бутилксантогената Ag с I, в результате которой образуется суспензия менее растворимого  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Отмывание полимолекулярного адсорбционного слоя II с поверхности Ag р-рами I разной конц-ии показывает, что разрушение слоя происходит неравномерно по отдельным участкам поверхности и последовательно, начиная с внешних слоев, так что по мере приближения к монослою, прилегающему к поверхности, для удаления II требуется все более конц. р-ры. Наиболее устойчивым является монослой.

А. Таубман  
7711. Газовая хроматография. Газожидкостная распределительная методика. Кароти (Cromatografia di gas: tecnica di ripartizione gas-liquido. Caroti G.), Riv. combust., 1956, 10, № 6, 456—471 (итал.)

Обзор. Библ. 25 назв.  
Н. Ф.  
7712. Техника хроматографического разделения веществ на бумаге (Краткий обзор). Никонен Г. К., Аптеч. дело, 1956, 5, № 5, 30—34

713. Размеры ионов и значения  $R_f$  при радиальной хроматографии на бумаге. Бергамини, Рован (Ion dimensions and  $R_f$  values in radial paper chromatography. Bergamini C., Rovai A.), Analyt. chim. acta, 1956, 15, № 1, 43—45 (англ.; рец. нем., франц.)

В результате наблюдений над движением зон катионов  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  при радиальной хроматографии с применением в качестве элюирующего р-ра верхнего слоя системы, образующейся при взбалтывании *n*-бутанола с водой и с  $\text{HNO}_3$  различной конц-ии, авторы конста-

тируют, что зависимость  $R_f$  от ионного радиуса во многих случаях отклоняется от линейности, и указывают на гидратацию, напр. ионный объем и радиус ионной атмосферы как на факторы вызывающие эти отклонения. Изменения вязкости, плотности и поверхностного натяжения р-рителя мало влияют на величину  $R_f$ . Так же как и в случае комплексообразующих элюентов, наблюдается усиление оптич. плотности или яркости флуоресценции в УФ-свете окрашенных соответствующими реагентами зон в направлении к внешнему краю хроматограммы.

В. Анохин  
7714. О хроматографии с применением диатомовой земл. Кодзава, Сатакэ (珪藻土を使用するクロマトグラフィーについて・小澤均・佐竹一夫), 化学の領域, Катаку-но рэйки, J. Japan Chem., 1956, 10, № 5, 55—64 (япон.)

7715. Газовая хроматография. Требования к аппаратуре для количественного применения газожидкостной распределительной хроматографии. Димбат, Портер, Стросс (Gas chromatography. Apparatus requirements for quantitative application of gas-liquid partition chromatography. Dimbat Martin, Porter P. E., Stross F. H.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 3, 290—297 (англ.)

Разработаны требования к аппаратуре для газожидкостной распределительной хроматографии, обеспечивающие точность и воспроизводимость анализов. Для определения конц-ии газов после хроматографии, разделения лучше всего применять приборы, основанные на измерении теплопроводности. Максим. чувствительность достигается при работе в токе He. Рассмотрено влияние конструкции камер, электрич. схемы моста, т-ры, давления и силы тока на чувствительность анализа. Для дозирования образцов жидких смесей ампула с навеской разбивается в камеру, изолируемой от хроматографич. колонки спец. клапанами. В качестве носителя вместо целита применяется диатомитовый огнеупорный кирпич (измельчение 35—60 меш). При этом достигается более легкое заполнение колонки, меньшее сопротивление потоку газа и лучшее разделение спиртов, углеводородов, кетонов, альдегидов и хлоропроизводных. Для колонки в виде медного змеяка длиной до 15 м возможно применение термостатирования с точностью  $\pm 0,015^\circ$ . Высота пиков хроматограммы мало чувствительна к изменению скорости потока, но чувствительна к изменению т-ры. Для площади пиков соотношение обратное. Поэтому при измерении площадей необходимо точно регулировать давление, при измерении высоты пиков — т-ру. Б. Анвар

7716. Исследование факторов, влияющих на разделение вещества по методу газо-жидкостной распределительной хроматографии. Грант, Вон (A consideration of factors governing the separation of substances by gas-liquid partition chromatography. Grant D. W., Vaughan G. A.), J. Appl. Chem., 1956, 6, № 4, 145—153 (англ.)

Разделение компонентов смеси посредством газожидкостной распределительной хроматографии определяется: 1) соотношением между коэфф. распределения компонентов и 2) эффективностью колонки, выражаемой числом теоретич. тарелок  $n$ . Выведено ур-ние для относительного удерживающего объема ( $\text{OYO}$ ):  $\lg(V'_R/V''_R) = = Kd/2,303 RT - \lg(M'/M'')$ , где  $V'_R$ ,  $V''_R$  — удерживающие объемы,  $M'$ ,  $M''$  — мол. веса компонентов I и II,  $K$  — константа Трутона,  $d$  — разность т-р кипения. Величины  $\text{OYO}$ , вычисленные по этому ур-нию, удовлетворительно совпадают с величинами, полученными экспериментально для ароматич. углеводородов. Применяемый прибор аналогичен прибору Реля (РЖХим, 1955, 5770), но с электрич. обогревом колонки. В ка-



честве стационарной фазы (СФ), наносимой на целит, применялись: анисовый альдегид, динонилфталат, три-тилолфосфат и вазелиновое масло; газ-носитель:  $N_2$ . Величины ОУО мало зависят от природы СФ. При разделении *n*-гептана и бензола ОУО падает с ростом «ароматичности» *p*-рителя от 1,36 для вазелинового масла до 0,40 для анисового альдегида. Высота теоретич. тарелки в среднем 1 мм. Логарифм ОУО зависит линейно от  $1/T$ . Приведена диаграмма зависимости  $\lg r$  от  $d$  при  $t$ -рах 60—140°. Рассмотрено влияние на величину  $r$  поверхности СФ, природы СФ, равномерности набивки и скорости потока. Уменьшение размеров частиц целита мало влияет на  $r$ , а сопротивление колонки при этом резко возрастает. Увеличение скорости потока ухудшает разделение при небольших  $r$  и мало влияет на разделение при больших  $r$ . Б. Анвар

**7717. Газовая хроматография и экстрактивная перегонка. Р е к** (Gaschromatographie und extraktive Destillation. R e c k H.), Chem.-Ingr.-Techn., 1956, 28, № 7, 489—495 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассматриваются основы теории газожидкостной хроматографии: влияние отклонений от закона Рауля на изменение коэфф. распределения с конц-ией, зависимость фактора разделения  $\alpha$  (определяемого как отношение между скоростями движения компонентов) от давления пара и коэфф. активности компонентов, связь между высотой теоретич. тарелки (ВТТ) и эффективным коэфф. диффузии ( $D_{\text{эфф}}$ ), зависимость удерживающего объема от падения давления в колонке и *t*-ры, зависимость формы пиков от нелинейности изотермы адсорбции. При выборе *p*-рителей для экстрактивной перегонки возможно пользоваться результатами газожидкостной хроматографии, так как  $\alpha$  характеризует свойства стационарной фазы как высококипящей добавки для экстрактивной перегонки. На опытах по разделению технич. бутана, содержащего пропан и изобутан, на колонке из целита с вазелиновым маслом изучено влияние скорости потока на ВТТ, число теоретич. тарелок,  $D_{\text{эфф}}$  и разделительную способность колонки. Опыты показали, что  $\alpha$  почти не изменяется при изменении скорости потока и длины колонки. Опыты по разделению смесей бензол-циклогексан, бензол-тиофен и *n*-гептан-метилциклогексан с применением в качестве стационарной фазы вазелинового масла, ангилана, хлоролина, гликоля и 2-бутоксид-этанола-1, показали, что  $\alpha$  определяется соотношением между коэфф. активности компонентов. Согласно результатов опытов с теорией показывается, что кизельгур действительно инертен (по не для  $H_2O$ ). Высказано предположение о возможности разделения  $H_2O$  и  $D_2O$  на колонке из инертного к воде носителя с хинолином. Б. Анвар

**7718. Микронплавный детектор в газо-жидкостной распределительной хроматографии: соотношение между показаниями и теплотой сгорания. Гендерсон, Ноке** (The micro-flame detector in gas-liquid partition chromatography: correlation of response with heats of combustion. Henderson J. I., Knox J. H.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2299—2302 (англ.)

Газо-жидкостная хроматография производится в токе  $N_2$  или  $CO_2$ . При выходе газа из колонки к нему добавляется  $H_2$  и полученная смесь сжигается в микрогорелке; *t*-ра пламени регистрируется термонарой. Установлено, что изменения *t*-ры пламени при прохождении хроматографич. зон различных алифатич. и ароматич. углеводородов, спиртов, сложных эфиров, кетонов, хлорпроизводных,  $CS_2$  и триэтиламина пропорциональны изменениям состава и теплотам сгорания соответствующих фракций. В. Анохин

**7719. Зональный электрофорез в растворе сахарозы с градиентом плотности с применением метода сви-**

лей. Сороф, Отт, Янг (Zonal electrophoresis in a density gradient of sucrose solution using the schlieren optical system. Sorof Sam, Ott Marilyn G., Young Emily M.), Arch. Biochem. and Biophys., 1955, 57, № 1, 140—150 (англ.)

Для препаративного разделения компонентов сложных белковых смесей использован аппарат для электрофореза системы Клетта фабричного изготовления, заполняемый вероналовым буфером рН 8,6 и в целях повышения разделяемости зон *p*-ром сахарозы со ступенчато возрастающей сверху вниз конц-ией; при выдерживании заряженного аппарата в течение 3,5—4 дней ступени сглаживаются и образуется линейный градиент конц-ии *p*-ра сахарозы. Для непрерывного наблюдения и фотографии, регистрации хода разделительного процесса в случае бесцветных компонентов применяется полутеневая оптич. система цилиндрич. линз, позволяющая наблюдать границы зон и их изменения, благодаря различию показателя преломления. Метод испытан при разделении смеси гемоглобина и альбумина плазмы, окрашенной бромфеноловым синим, и смеси альбумина плазмы,  $\alpha$ -лактальбумина и  $\beta$ -кональбумина. В. Анохин

**7720. Непрерывный зональный электрофорез на носителях при скрещенных скоростных полях. [I]. Электрический контроль процесса разделения. [II]. Разделение белковых смесей и описание кометы. Братстен** (Continuous zone electrophoresis by crossed velocity fields in a supporting medium. The electric control of the fractionation process. Fractionation of protein mixtures and description of the comette. Brattsten Inger), Arkiv. kemi, 1955, 8, № 3, 205—226; 227—244 (англ.)

[I]. Дается подробный анализ значения регулирования скорости потока *p*-ра и *t*-ры при работе на приборах для непрерывного электрофореза в электрич. поле, направленном перпендикулярно к направлению потока жидкости. На примере разделения белков кровяной сыворотки показано влияние *t*-ры, скорости потока, силы тока и напряжения на четкость разделения. В приложении (автор — Ланнефорс) приводятся схемы автоматич. регулирующих устройств.

[II]. Описана конструкция аппарата для непрерывного электрофореза на инертном носителе (стеклянным порошке, целлюлозе, крахмале и т. п.), построенного из органич. стекла, с охлаждающими рубашками и съемными электродными камерами, отделенными от рабочего пространства мембранами из целлофана или пергаментной бумаги. Отбор вытекающих фракций производится через 56 иппелей. равномерно расположенных на дне прибора. Подробно описано испытание прибора на опытах по разделению белков сыворотки и водорослей на стеклянном порошке с применением ацетатного или вероналового буферных *p*-ров, как в равномерном электрич. поле, так и при наличии градиента электропроводности. В. Анохин

**7721. Исследование катионообменников. I. Определение константы ионообменного равновесия и коэффициентов активности в фазе смолы при помощи инфракрасной спектрофотометрии. Собуэ, Табата** (Studies on cation exchangers. I. Infrared spectrophotometric determination of ion exchange equilibrium constants and activity coefficients in resin phase. Sobue Hiroshi, Tabata Yoneho), J. Polymer Sci., 1956, 20, № 96, 567—577 (англ.; рез. нем., франц.)

Для определения равновесных отношений кол-в обменивающихся ионов непосредственно в фазе нонита применен метод, основанный на измерении интенсивности  $\epsilon$  вибрационной полосы карбонильных групп, сильно зависящей от степени нейтр-ции кислотного катионита соответствующим основанием. В качестве

катионита использованы пленки карбоксиметилцеллюлозы, для которых установлено наличие линейной зависимости относительной оптич. плотности указанной полосы от ионообменной емкости (степени этерификации целлюлозы). С помощью измеренных при разных степенях нейтр-ции величин  $\epsilon$  определялись значения кажущихся констант равновесия  $K$  при обмене  $H^+$  на  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$  и  $Sr^{2+}$ , зависимость  $pK$  от  $pH$  и полной ионной конц-ии электролита и, с помощью ур-ния Гиббса — Дюгема, вычислены значения коэфф. активности  $f$  для катионов  $Na^+$  и  $Ca^{2+}$  в фазе катионита. Показано, что при обмене  $H^+$  на 1-валентный катион значения  $f_H$  и  $f_M$  изменяются симметрично друг относительно друга, в зависимости от степени нейтр-ции, в случае же обмена на 2-валентный катион — несимметрично. Для объяснения этой особенности авторы считают необходимым принять, что энергия взаимодействия ионных пар не зависит от конц-ии внешнего р-ра электролита.

В. Анохин

**7722. Теоретическое рассмотрение вопроса о коэффициентах активности в фазе ионообменной смолы.** Собоуэ, Табата (A theoretical treatment of activity coefficients in resin phase. Sobue Hiroshi, Tabata Yoneho), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 4, 527—532 (англ.)

С помощью «обобщенного квазихим. метода» Гуттенгейма (Guggenheim E. A., Trans. Faraday Soc., 1948, 44, 1007) строится теория взаимодействия ионов в фазе смолы и, на основе ряда упрощающих допущений (преенебрежение силами взаимодействия не непосредственно соседствующих ионных пар, изменением объема набухшего ионита при замене одного иона другим и т. п.), выводится ур-ния, определяющие потенциальную энергию ионов  $A$  и  $B$  в функции их молярных долей, с учетом «координационного числа», т. е. числа обменных мест, непосредственно примыкающих к каждому иону, связанному в структурной сетке ионита. На основе выведенных ур-ний построены графики зависимости коэфф. активности от степени обмена и показано хорошее совпадение с ними эксперим. данных, приведенных в предыдущем сообщении (см. пред. реф.).

В. Анохин

**7723. Электрохимические исследования ионообменников. Часть 16. Обменное равновесие  $Mg - Na$  и  $Ca - Na$  на смоляных катионообменных мембранах. Часть 17. Равновесие Доннана между внутренней и внешней сторонами катионообменной мембраны.** Икари, Сэйяма, Сакан (イオン交換体の電気化学的研究・報 16 第.陽イオン交換樹脂膜の  $Mg-Na$  及び  $Ca-Na$  交換平衡・第 17 報・陽イオン交換樹脂の内外に成立するドンナン平衡について・硫酸, 山哲郎, 坂井渡), 電気化学, Донки какаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1956, 24, № 4, 165, 167; № 5, 217—220 (япон.; рез. англ.)

16. Определены кажущиеся константы равновесия  $K_a$  обмена катионов  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  на  $Na^+$  на катионитовой мембране, изготовленной из  $n$ -сульфофенола, поливинилового спирта и формальдегида. Из кривых зависимости  $K_a$  от степени обмена вычислены по методу Собоуэ и Табата (РЖХим, 1956, 9529) коэфф. активности  $\gamma$  катионов в фазе мембраны. Найдено, что эти значения  $\gamma$  хорошо согласуются с вычисленными теоретически по ранее описанному методу (часть 15, РЖХим, 1956, 4009). Истинная термодинамич. константа обмена  $Mg^{2+}-Na^+$  равна 6,36, а  $Ca^{2+}-Na^+$  14,0.

В. Анохин

17. Изучено равновесное распределение аниона  $Cl^-$  между р-рами  $NaCl$ ,  $MgCl_2$  и  $CaCl_2$  и катионитовой мембраной. Отношение между конц-ией  $Cl^-$  в мембране и р-ре достигает минимума в 0,1  $M$  р-ре, а затем рас-

тет с разбавлением. Вычисленные по эксперим. данным средние коэфф. активности электролитов в мембране удовлетворительно совпадают с рассчитанными по ур-ниям, выведенным автором методами статистич. термодинамики.

И. Слоним

**7724. Электропроводность катионообменивающих смол. Мире** (The conductivity of a cation-exchange resin. Meares P.), J. Polymer Sci., 1956, 20, № 96, 507—514 (англ.; рез. нем., франц.)

На основании ранее предложенной теории (РЖХим, 1956, 35568) связь между эквивалентной электропроводностью при бесконечном разбавлении электролита в фазе смолы  $\lambda^0$  и в водн. р-ре  $\lambda_w^0$  выражается ур-нием:

$\lambda^0 = \lambda_w^0 \{ (1 - v_p) / (1 + v_p) \}^2$  (1), где  $v_p$  — объемная доля молекулярной сетки полимера в набухшем геле ионита. Предложен метод вычисления  $\lambda^0$ , основанный на теоретич. анализе концентрационной зависимости  $\lambda$  в фазе смолы, с учетом относительной роли релаксационного и электрофоретич. эффектов в среде с фиксированными анионами и со случайно ориентированными капиллярными каналами, с помощью распространенной на этот случай ф-лы Козена. Эксперим. данные по электропроводности, обусловленной катионом  $K^+$  в полиметакриловом катионите (РЖХим, 1956, 25320), в общем согласуются с изложенной теорией и подтверждают незначительность концентрационной зависимости  $\lambda$ , так как релаксационный и электрофоретич. эффекты взаимно почти компенсируются. Наблюдаемые значения  $\lambda$  несколько ниже теоретич., по-видимому, потому, что средний диаметр капиллярных пор в ионите близок к диаметру подвижных ионов, чем обусловлено некоторое их торможение.

В. Анохин

**7725. Ионный обмен на фельдшпатитах с точки зрения реакций в твердой фазе.** Баррер, Фокнер (Ion exchange in feldspaths as a solid-state reaction. Barrer R. M., Falconer J. D.), Proc. Roy. Soc., 1956, A236, № 1205, 227—249 (англ.)

Количественно исследованы диффузия ионов и равновесие обмена катионов  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Ag^+$  и  $Tl^+$  на кристаллах канкринита, содалита и анальцита. Наблюдаются три типа изотерм обменной адсорбции: 1) «идеальная», отвечающая ур-нию закона действия масс  $K = B_c A_s / A_c B_s$  (индексы  $s$  и  $c$  означают соответственно кристаллич. фазу и внешний р-р) (на основном содалите), 2) «сигмоидная», отвечающая ур-нию  $\lg K = \lg (B_c A_s / A_c B_s) + C(1 - 2B_c)$  (1), где константа  $C$  может принимать отрицательное значение (на основном канкрините), 3) изотермы с петлей гистерезиса (обмен  $Na^+-Ag^+$  и  $Li^+-Ag^+$  на канкрините и  $K^+-Rb^+$  на анальците). Появление гистерезиса авторы объясняют ограниченной взаимной растворимостью обеих кристаллич. солевых фаз и пространственными затруднениями при их формировании. Делается попытка построения колич. теории в обоснование ур-ния (1) и ур-ния Килянда  $\lg f_{Ac} = CB_c^2$  (Kielland J., J. Soc. Chem. Ind., London, 1935, 54, 232T) ( $f_{Ac}$  — коэфф. активности).

Кристаллич. ионообменники отличаются высокой избирательностью относительно катионов щел. металлов,  $Ag^+$  и  $Tl^+$ .

В. Анохин

**7726. Ионообменные реакции в бейделлите патнемовских ило-суглинистых почв.** Гаррелс, Крист (Application of cation-exchange reactions to the beidelite of the Putnam silt loam soil. Garrels R. M., Christ C. L.), Amer. J. Sci., 1956, 254, № 6, 372—379 (англ.)

Кривые потенциометрич. титрования глинистых компонентов почвы (бейделлита и иллита) в  $H$ -форме р-ром  $KOH$  указывают на существование в каждом из них по две ясно различимых по энергии связи  $H^+$  кислот-

ных форм, в то время как энергия связи  $K^+$  на обеих формах различается незначительно. Существованием этих двух форм у глинистых минералов (кроме каолинита) можно, по-видимому, объяснить ряд особенностей, отмеченных многими прежними авторами при изучении катионообменных свойств почв. В. Анохин

7727. Быстрые методы определения катионообменной емкости почв. Чеккони, Полеселло (Metodi rapidi per la determinazione della capacità di scambio cationico (CSC) del terrano). Cecconi Sergio, Polesello Andrea, An. sperim. agrar., 1956, 10, № 1, 127—132 (итал.; рез. англ.)

В развитие предыдущей работы (РЖХим, 1956, 50585) быстрое определение обменной емкости рекомендуется производить путем перевода навески почвы в Ва-форму с последующим вытеснением  $Ba^{2+}$  титрованным р-ром  $MgSO_4$  и определением избытка  $Mg^{2+}$  в р-ре титрованием по этилендиаминтетраацетатному методу. Для перевода в Ва-форму кислых почв рекомендуется 10%-ный р-р  $BaCl_2$  с добавкой триэтанолamina, забуференный до pH 8,1; для нейтр. и щел. почв рекомендуется 10%-ный р-р  $Ba(CH_3COO)_2$ , забуференный до pH 7. В. Анохин

7728. Концентрационная ячейка для наблюдения за ионообменным разделением галогенов. Ларсон, Беккер (Concentration cell for following ion exchange separation of halides. Larson Lewis P., Becker Harry C.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 5, 923 (англ.)

Для непрерывного наблюдения за разделением  $Cl^-$ ,  $Br^-$  и  $J^-$  по методу градиентного электролиза (РЖХим, 1955, 40413), авторы предлагают применять простую концентрационную ячейку, состоящую из двух обычных хлоросеребряных полуэлементов (ПЭ). ПЭ ставятся на входе и выходе колонки, так чтобы через один из них непрерывно протекал ток электролита, а через другой — ток электролита. Между собой ПЭ соединяются соевым мостиком. Э. д. с. этой ячейки записывается автоматически. Потенциал такой ячейки крайне чувствителен к малейшему изменению конц-ии ионов, что позволяет одновременно изучать влияние на разделение таких факторов, как тип смолы, конц-ия электролита, величина pH, скорость электролиза и геометрия колонки. Разделение смесей, состоящей из 0,25 мг-экв каждого из анионов, производилось на колонке с давлением 1-10 с помощью 0,1—6 н. р-ра  $NaNO_3$  (pH 10). Пики каждого из анионов были совершенно отчетливыми, положение минимумов конц-ии определялось легко. Это обстоятельство допускает в случае необходимости разделение электролита на три фракции для проведения колич. определений.  $F^-$  не обнаруживается по этому методу, но не мешает разделению  $Cl^-$ ,  $Br^-$  и  $J^-$ . А. Горюнов

7729 Д. Прибор для изучения адсорбции паров ртути. Стейдж (Apparatus for study of adsorption of vapors on mercury. Stage Doris Virginia. Abstr. doct. diss. Iowa State Coll., 1955), Iowa State Coll. J. Sci., 1956, 30, № 3, 436 (англ.)

Сконструирован прибор для измерения поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) ртути и других подобных ж-в в высоком вакууме. Для чистой ртути найдено  $\sigma = 460 \pm \pm 2 \text{ дин/см}$  при  $30^\circ$ . По зависимости  $\sigma$  ртути от давления пара  $n$ -гептана и этанола в чистом виде и в смеси вычислены соответствующие изотермы адсорбции. Выведено ур-ние состояния поверхности, обобщенное для многих компонентов. Показано, что оно хорошо описывает адсорбцию простых компонентов и менее удовлетворительно — адсорбцию из смесей паров.

Н. Москвитин

7730 Д. Исследование явления внутренней адсорбции на границе сплава алюминий-серебро с оксидной пленкой методом, основанным на применении радио-

активного изотопа  $Ag^{110}$ . Герасимов А. Ф. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Уральский ун-т, Свердловск, 1956

См. также: Адсорбция 2256Бх. Исслед. поверхностей 1953, 9949. Хроматография 8373, 8375, 8377, 8378, 8566, 8567, 8610, 8717—8723; 2253Бх. Ионный обмен 2252Бх. Электрофорез 8379, 8587, 8724, 8725; 2258Бх, 2292—2294Бх

## ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Редактор Н. А. Фукс

7731. Неорганические гемиколлоиды. Дюкло, Кон (Hémicolloïdes minéraux. Duclaux Jacques, Cohn Charlotte), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 8-9, 1289—1293 (франц.)

Получены неорганич. гемиколлоиды (ГК): вольфрамовая к-та (I), молибденовая синь (II), гидроокиси железа (III), хрома (IV), циркония (V) и тория (VI), ферроцианид хрома (VII). Растворимость ГК в воде очень велика, достигая для I 72 вес. % (плотность р-ра 2,58), а для II 280 г/л; подвижный гомог. р-р может содержать 1 г III на 1,2 г  $H_2O$ ; растворимость IV 210 г  $Cr_2O_3$  в 1 л; растворимость V 300 г  $ZrO_2$  в 1 л. После высушивания осадки ГК снова растворяются в воде и в органич. р-рителях с высокой диэлектрич. постоянной. II растворяется в спиртах  $C_2$ — $C_6$ , глицерине, ацетоне, фурфурол, нитробензоле, ацетонитриле, этилацетате; III — в глицоле, ацетамиде и в смеси диметилформамида с метанолом; IV — в глицоле, ацетамиде, глицерине; V — в глицоле, ацетамиде, диметилформамиде. Перед растворением IV сильно набухает в воде. Вязкость водн. р-ров ГК сильно возрастает с конц-ией; при больших конц-иях вязкость растет со временем. Р-ры ГК обладают значительным осмотич. давлением, порядка сотен и тысяч см вод. ст. Р-ры ГК весьма устойчивы, сохраняются в неизменном состоянии десятки лет, не флоккулируют в присутствии больших конц-ий электролитов. ГК обладают красящими в клещиками свойствами, с трудом кристаллизуются. Авторы указывают на общность свойств ГК и органич. макромолекулярных ж-в и отмечают условность и относительность деления коллоидов на гидрофобные и гидрофильные.

И. Слоним

7732. О соотношении между коллоидным состоянием вещества и стеклообразным или переохлажденным состоянием. Краузе (Über die Beziehung der Kolloide zum Glas-bzw. unterkühlten Zustand der Materie. Krause Alfons), Bull. Soc. amis sci. et lettres Poznan, 1954—1955 (1956), B13, 91—110 (нем.; рез. русс.)

Автор показывает, что колл. состояние материи аналогично стеклообразному состоянию. Изучение старения золей гидроокиси железа и гидроокисей других металлов показывает, что исходный гель представляет собой переохлажденную жидкость. Переохлаждение наиболее велико в изоэлектрич. точке. Удаление от изоэлектрич. точки в кислую или щел. стороны повышает степень подвижности молекул гидроокиси; изменение pH в этом случае действует аналогично изменению  $t$ -ры при переохлаждении расплава по теории Таммана. Осаждение аморфной гидроокиси следует производить при низкой  $t$ -ре и быстро, чтобы пройти область максим. скорости образования зародышей и кристаллизации. Образование геля при осаждении гидроокиси и распадении сплошной массы геля на отдельные хлопья вызывает рост и последующее уменьшение вязкости. При осаждении гидроокисей, так же как при охлаждении расплавов, применимо правило



Габера о соотношении скоростей скопления и упорядочения в-ва. Старение осадка гидроокиси аналогично процессу расклевывания. Некоторые свойства белков и крахмала также могут быть объяснены аналогией колл. и переохлажденного состояния. Гидрофобные коллоиды, напр. золи металлов, лишь с трудом могут быть получены в стеклособразном состоянии из-за малой склонности металлов к переохлаждению. И. Слоним

**7733.** Измерение вязкости. Клейнерт (Viskositätsmessung. Kleinert J.), Neue Zürcher Ztg, 1956, 5. Juli, № 183, Bl. 11, 12 (нем.)  
Популярное изложение вопроса. В. Анохин

**7734.** Об адсорбционных эффектах при определении удельной вязкости. Фендлер, Роледер, Стюарт (Über Adsorptionseffekte bei der Bestimmung von spezifischen Viskositäten. Fendler H. G., Rohleder H., Stuart H. A.), Makromolek. Chem., 1956, 18-19, 383-396 (нем.; рез. англ.)

Адсорбция молекул полимера влияет на результаты измерений вязкости двумя путями, понижая диаметр капилляра и конц-ию р-ра. Толщину адсорбционного слоя определяют опытами в капиллярах различных диаметров и измерением диаметра при помощи калибровочной жидкости. Кол-во адсорбированного из р-ра полистирола определяют также из данных по адсорбции на стеклянной вате. На основании опытов Стритера и Бойера (РЖХим, 1955, 16096) вычислена эффективная толщина адсорбированного слоя в этих опытах; она согласуется с данными, полученными в опытах авторов. Последние считают, что поскольку влияние адсорбционных эффектов зависит от метода измерений, физ. интерпретация кривых  $(\eta_{\text{уд.}}/C, C)$  в различных р-рителях возможна только в тех случаях, если детально известна методика измерений. Ю. Липатов

**7735.** Неустойчивость состояния равномерной концентрации в суспензиях, подвергаемых деформации сдвига. Старки, Джеймс (Instability of uniform concentration conditions in suspensions under shear. Starkey T. V., James R. E.), Nature, 1956, 178, № 4526, 207-208 (англ.)

Суспензию частиц полистирола со средним диам. 181  $\mu$  в р-ре сахара равной плотности подвергали деформации сдвига, помещая ее в кольцевой зазор между двумя коаксиальными стеклянными цилиндрами: внутренним неподвижным и внешним вращающимся со скоростью 2,1 об/сек. Через несколько часов конц-ия суспензии вблизи стенки внешнего цилиндра сильно уменьшается, после чего неравномерность конц-ий сохраняется неограниченно долго. Полученные результаты подтверждают теоретич. вывод (РЖХим, 1956, 21391) о том, что частицы суспензии должны скапливаться в области с наименьшей скоростью сдвига. И. Слоним

**7736.** Изменение механических свойств воды при образовании комплексов в разбавленном растворе. Наш (Modification of the bulk mechanical properties of water by complex formation in dilute solution. Nash T.), Nature, 1956, 177, № 4516, 948 (англ.)

Последовательное прибавление 0,01% гексилтриаммонийбромида (I) и 0,005%  $\beta$ -нафтола (II), увеличивая вязкость водопроводной воды лишь на 2%, сильно изменяет ее механич. свойства. Пузырьки воздуха в р-ре поднимаются рывками и иногда застревают. Воронка, образующаяся при вращении, быстро разрушается, причем вращение жидкости не только тормозится, но из-за упругости р-ра меняется на обратное. Время  $t$  (в сек.), по прошествии которого прекращается вращательное движение жидкости в склянке после толчка при конц-ии I  $c$  и конц-ии II  $c/2$  ч. на 1 млн., падает с ростом  $c$  по ур-нию  $\lg t = 0,42 + 28/c$  при  $c$

от 50 до 500 ч. на 1 млн. В дисстилл. воде для достижения того же эффекта требуется большая конц-ия I и II. По-видимому, в водопроводной воде происходит адсорбция анионов комплексом, образующим структуру, аналогичную структуре р-ров агара, имеющих такие же механич. свойства. И. Слоним

**7737.** О некоторых представлениях и методах исследования механических свойств структурированных коллоидных систем. Трапезников А. А., Коллоид. ж., 1956, 18, № 4, 496-505

Ответ на статью Н. В. Михайлова (РЖХим, 1956, 576). И. Ф.

**7738.** Новый метод выражения электрокинетических данных. О'Коннор (A new method of expression of electrokinetic data. O'Connor D. J.), Recueil trav. chim., 1956, 75, № 7, 938-942 (англ.)

При расчете электрокинетич. потенциала  $\zeta$  по результатам изучения электрофореза, электроосмоса, потенциала течения и потенциала оседания экспериментально измеряемой величины всегда является отношение  $\zeta D/\eta$ . Вычисление абс. величины  $\zeta$  требует знания значений диэлектрич. постоянной  $D$  и вязкости  $\eta$  в двойном слое, как правило неизвестных и отличающихся от  $D$  и  $\eta$  в массе жидкости. Автор предлагает выражать электрокинетич. данные непосредственно в единицах  $\zeta D/4\pi\eta$ . Размерность  $\zeta D/4\pi\eta$  в эл.-ст. ед. — (магнитный поток/см<sup>2</sup>)<sup>-1</sup>. Единицу  $\zeta D/4\pi\eta$  предлагается обозначать буквой  $G$  и называть «гуи». 1 гуи = (эл.-ст. ед. магнитного потока/см<sup>2</sup>)<sup>-1</sup>. И. Слоним

**7739.** Исследование процессов коагуляции. XIII. Систематическое сравнение коагулирующих концентраций различных катионов для отрицательно заряженных золь галогенидов серебра. Матиевич, Шульц, Тежак (Methorics of coagulation processes. XIII. Systematic comparison of coagulation values for various cations on negative silver halogenide sols. Matijević E., Schulz K. F., Težak B.), Croat. chem. acta, 1956, 28, № 2, 81-91 (англ.; рез. хорв.)

Ранее описанным (Теžак В. и др., J. Phys. Colloid. Chem., 1951, 55, 1557) нефелометрич. методом определены коагулирующие конц-ии (KK) сульфатов и витратов Li, Na, K, Mg, Mn, Ca, Sr, Ba, Al, Ce, La для отрицательно заряженных золь AgCl, AgBr и AgI. Благодаря применению особо чистых реактивов получены хорошо воспроизводимые значения KK для золь в широком интервале конц-ий стабилизирующего иона. В согласии с ранее опубликованными авторами результатами (РЖХим, 1956, 32171) для ионов одной и той же валентности найдена линейная зависимость между величиной KK и кристаллографич. радиусом  $r$  коагулирующего иона; экстраполируя к  $r = 0$  получены значения характеристич. KK для 1-, 2-, 3- и 4-валентных катионов  $C_1, C_2, C_3$  и  $C_4$ . Стойкость  $1/C_1 : 1/C_2 : 1/C_3 : 1/C_4$  для золь AgBr равно 1:34,4:1652:45500; для AgI  $1/C_1 : 1/C_2 : 1/C_3 = 1:70,8:6700$ . Найденная зависимость характеристической KK от валентности катиона не подтверждает ур-ний Фрейндлиха и Ферье — Огербек. Ур-ния Тежака удовлетворительно описывают полученные данные. Сообщение XII см. РЖХим, 1956, 25338. И. Слоним

**7740.** Флоккуляция при оседании. Часть I. Исследование взаимодействия двух частиц. Андерссон (Flocculation at sedimentation. Part I. A study of two-particle interaction. Andersson Oile), Svensk papperstidn., 1956, 59, № 15, 540-545 (англ.; рез. швед., нем.)

Основываясь на работах Бургерса, автор теоретически исследовал взаимодействие (отталкивание) двух сферич. частиц разной величины, оседающих в вязкой жидкости при малых числах Ре на небольшом горизонтальном расстоянии одна от другой. Выведено ур-ние

$\sin \varphi = x_0 / \sqrt{r(r-2a/a)} (1)$ , где  $r$  — расстояние между центрами частиц,  $\varphi$  — угол между линией центров и вертикалью,  $x_0$  — горизонтальная проекция  $r$  в отсутствие взаимодействия (т. е. при большем вертикальном расстоянии между частицами),  $a$  — радиус более крупной частицы,  $\alpha = \frac{4}{3} (1 - \Phi^{1/3}) / (1 - \Phi)$ ,  $\Phi$  — отношение объемов меньшей и большей частиц. Таким образом, когда частицы находятся на одинаковой высоте ( $\varphi = \pi/2$ ), расстояние между ними равно  $(a/a)(1 + \sqrt{1 + (\alpha x_0/a)^2})$ . Опыты проводились с стеклянными шариками диам. 50–200  $\mu$  в безводной глицирине. Снабженный фотокамерой тубус горизонтального микроскопа механически опускался со скоростью, равной скорости оседания более крупного шарика (нанесенного на поверхность глицирина при помощи часового пинцета) так, что шарик оставался в центре поля зрения. За 1 мин. до нанесения крупного шарика в одной оптич. плоскости с ним наносился более мелкий медленнее оседающий шарик и делались периодич. снимки, по ним определялась траектория мелкого шарика в системе координат, связанных с крупным шариком. Получено хорошее совпадение с ур-нием (1). Обсуждено значение этих результатов для гравитационной коагуляции дисперсных систем.

Н. Фуке

**7741. Полиэлектролиты как коагуляторы и способствующие коагуляции вещества.** Джонсон (Polyelectrolytes as coagulants and coagulation aids. Johnson Carl E., Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 6, 1080–1083 (англ.))

Исследована коагулирующая способность полиэлектролитов (ПЭ), применяемых для очистки воды от суспендированных в ней в-в, в частности глины: действие ПЭ сравнено с действием обычно применяемых коагуляторов — крахмала, алюмината Na, квасцов и т. п. Исследовано также совместное действие обычных коагуляторов и ПЭ. Применены анионный и катионный ПЭ, выпускаемые промышленностью. Показано преимущество ПЭ перед другими коагуляторами. Влияние ПЭ объясняется необратимой их адсорбцией на поверхностях суспендированных в воде твердых частиц, изменяющей заряд частиц и приводящей к слипанию частиц друг с другом.

Ю. Липатов

**7742. Влияние пептизаторов на рост кристаллов нерастворимых солей металлов. Часть I. Осаждение в водных растворах.** Пактер (The effect of peptizing agents on the crystal growth of insoluble metal salts. Part I. Precipitation in aqueous solution. Packer A., J. Chem. Soc., 1956, July, 2393–2404 (англ.))

Микроскопическим методом определен размер кристаллов (К), образующихся при осаждении нерастворимых солей: хлорида, хромата, оксалата и бензоата серебра, пиридинтиопиридина меди и йодида свинца в присутствии пептизаторов (П). В присутствии органич. солей и пиридина К растут медленно и достигают диам.  $> 50 \mu$ . Изменение размера К с конц-ией П  $C_p$  описывается ур-нием, аналогичным выведенному ранее (РЖХим, 1956, 6565) для влияния П на коагуляцию зольей  $\lg(m_c/m_0) = FC_p/C_s$ , где  $m_c$  и  $m_0$  — средний вес К в присутствии и в отсутствие П,  $C_s$  — конц-ия соли,  $F$  — постоянная. Применение в качестве П  $NH_3$  ведет к образованию мелких дендритов, размером 0,5–2  $\mu$ ; крупные К получают только при большом избытке  $NH_3$ . Коагуляция зольей, пептизированных воды, суспензиями белков и полисахаридов, ведет к осаждению очень маленьких К 0,1–1,0  $\mu$ , прочно связанных с макромолекулой; для отделения осадка требуется 2–4 часовое центрифугирование при 1000 г. Параллельное изменение устойчивости золя и размера К в присутствии П показывает, что рост К происходит за счет последовательного присоединения образующихся мицелл

золя к первоначально сформировавшимся частицам. Если скорость коагуляции мала, вначале образуется лишь небольшое число мицелл, служащих центрами коагуляции, и медленно вырастают крупные К; при быстрой коагуляции сразу образуется много мелких К.

И. Словин

**7743. Расшифровка рентгеновского рассеяния под малыми углами посредством анализа Фурье.** Герольд (Zur Auswertung der Röntgen — Kleinwinkelstreuung mittels Fourieranalyse. Gerold V., Z. Elektrochem., 1956, 60, № 4, 405–411 (нем.); Замечание к работе. Хоземан (Bemerkung. Hosemann R., Z. Elektrochem., 1956, 60, № 4, 412 (нем.))

Сравниваются теории рассеяния Порода и Хоземанна (РЖХим, 1955, 28665). Доказывается, что при соблюдении условия достаточно большого объема рассеивающей системы по сравнению с величиной рассеивающих частиц выводы этих теорий совпадают. В частности, показывается, что в этом случае дополнительные системы (ДС) и основные системы (ОС) дают идентичные диаграммы рассеяния, что согласуется с теоремой Бабиня. При несоблюдении указанного условия проявляются дополнительные эффекты рассеяния (объемное рассеяние), вследствие чего диаграммы ОС и ДС перестают совпадать. При этом анализ рассеяния с помощью названных теорий становится невозможным. Приводится расчет Q-функции (средней квадратичной плотности рассеивающей системы) для шарообразной модели.

Э. Казбеков

**7744. Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами.** Драгдорф (Small-angle x-ray scattering. Dragsdorf R. Dean, J. Appl. Phys., 1956, 27, № 6, 620–626 (англ.))

Исследовано рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами в 30, 20, 10 и 5%-ных (по весу) колл. р-рах  $SiO_2$  с размерами частиц порядка 100 А. Кривые рассеяния в области очень малых углов характеризуются наличием плато, угловые положения которых зависят от конц-ии, а в области больших углов кривые приближаются к таковым, предсказываемым дебаевской теорией «рассеяния от одной частицы» (т. е. без взаимодействий). Средние расстояния между беспорядочно распределенными частицами, вычисленные по концентрационно зависимым участкам кривых, хорошо согласуются с непосредственно оцененными по конц-ии и распределению размеров (измеренному микрометрически). С целью выяснения корреляции рефракционно-рефлекторной (лучевой) и собственно дифракционной (волновой) теорий рассеяния с опытом было измерено рассеяние от частиц в диапазоне диаметров  $D = 100 - 500\ 000$  А. Показано, что методами геометрич. оптики можно адекватно описать рассеяние от частиц с  $D \geq 10\ 000$  А (при длине волны порядка 1 А). Волновая теория предсказывает правильные распределения интенсивности при  $D < 1000$  А. В промежуточной области  $D$  картина рассеяния весьма сложна и не согласуется ни с одной из теорий. В первом приближении, однако, рассеяние при этом можно рассматривать как суперпозицию обоих типов рассеяния. Эти результаты открывают возможность определения размеров частиц из данных по рассеянию. Измерения на полностью дегидратированных образцах дают заниженные значения  $D$  по сравнению с колл. р-рами. Очевидно, это связано с растрескиванием отдельных частиц при сушке и соответствующим уменьшением их средних размеров.

С. Френкель

**7745. Взаимодействие мыла с минеральной солью на поверхности водного раствора. Коэффициент активности мыла. Адсорбция соли.** Тер-Минасян-Сарага (Interactions savon-sel minéral a la surface d'une solution aqueuse. Coefficient d'activité du savon. Adsorption du sel. Ter Minassian

an-Saraga Lisbeth), J. chim. phys. et phys.-chim. Biol., 1956, 53, № 6, 555—559 (франц.)

Кривые зависимости поверхностного давления  $p$  монослоев диссоциированных поверхностноактивных в-в (ПАВ) от конц-ии изменяются в присутствии солей. Это изменение связано с влиянием соли на средний коэфф. активности ПАВ  $(f_{\pm})_c$  и с изменением адсорбции соли  $\delta_s$  на поверхности р-ра. Для расчета  $(f_{\pm})_c$  автор предлагает метод, основанный на изучении влияния соли на крит. конц-ию мицеллообразования  $C_{(кр.)}$ . Принимая, что мицеллярную фазу можно считать чистой фазой и что в присутствии мицелл сохраняется постоянное значение произведения активности ионов ПАВ, автор получает ур-ние  $(f_{\pm})_c = [(c_{(кр.)})_0^2 / (c_{(кр.)})_s c]^{1/2}$ , где  $(c_{(кр.)})_0$  и  $(c_{(кр.)})_s$  определены, соответственно, в отсутствие и в присутствии соли, при общей конц-ии противоиона  $c$ . Расчет по литературным данным для систем: лаурилтриметиламмонийбромид (I) + KCl и лаурилсульфат Na + NaCl показывает, что коэфф. активности ПАВ уменьшается с ростом конц-ии соли быстрее, чем у обычных электролитов. Изменение адсорбции соли  $(\delta - \delta_0)_s$ , вызванное наличием монослоя ПАВ, может быть определено по ур-нию  $dp/kT = \delta_c d \ln P_c + (\delta - \delta_0)_s d \ln P_s$ , где  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абс. т-ра,  $\delta_c$  — адсорбция ПАВ,  $P_c$  и  $P_s$  — произведения активностей ионов ПАВ и соли. Показано, что в системе I + KCl при конц-ии KCl меньше 0,01 M монослой I как бы отталкивает ионы  $K^+$  и  $Cl^-$  и адсорбция соли уменьшается. При конц-ии KCl выше 0,01 M адсорбция соли на поверхности в присутствии монослоя увеличивается; в 0,3 M KCl это увеличение равно  $3 \cdot 10^{-11}$  мол/см<sup>2</sup>. Изменение знака  $(\delta - \delta_0)_s$  при повышении конц-ии соли объясняется уменьшением радиуса ионной атмосферы вокруг катионов I. И. Слоним

**7746.** Адсорбция детергентов и электрофоретическая подвижность частиц в эмульсии при эмульсионной полимеризации винилацетата. Окамура, Мото-яма (Studies on the adsorption of detergents and on the electrophoretic mobility of emulsion particles in the emulsion polymerization of vinyl acetate. Okamura Seizo, Motoyama Takuhiko), Mem. Fac. Engng, Kyoto Univ., 1953, 15, № 4, 242—252 (англ.)

Исследована эмульсионная полимеризация винилацетата, проводимая в присутствии анионных (додецилсульфат Na (I), диоктилсульфосукцинат Na (II)) непопо-го-ных (полиоксиптилендодециловый эфир различной степени полимеризации) и катионных (гексадецилтри-метилбромид аммония) детергентов (D). Определение поверхностного натяжения эмульсий  $\gamma$  показало, что в отсутствие D  $\gamma$  повышается вплоть до глубины превращения при полимеризации, равной 10%, и далее остается почти постоянным и равным 23 дн/см. В присутствии I и II  $\gamma$  повышается и затем становится постоянным после завершения адсорбции D полимерными частица-ми; глубина превращения, при которой достигается постоянство  $\gamma$ , возрастает с ростом конц-ии D ( $c$ ). Величина адсорбции D определена методом колл. титро-вания; показано, что для I и II кол-во D, адсорбиро-ванного 1 г полимера, G постоянно и не зависит от  $c$ . G не зависит и от величины поверхности частиц и по-стоянно как в ходе полимеризации, так и после ее за-вершения. Это указывает на проникновение D внутрь полимерных частиц. Исследована также электрофоре-тич. подвижность ( $u$ ) эмульсионных частиц в зависи-мости от  $c$ . Показано, что  $u$  становится постоянной при том же значении  $c$ , при котором достигается по-стоянство G. Ю. Липатов

**7747.** К методике электронномикроскопического на-следования аэрозолей. Пфефферкорн, Ве-стербёр (Zur Methodik von elektronenmikrosko- pischen Aerosoluntersuchungen. Pfefferkorn G., Westerboer I.), Staub, 1956, № 43, 40—46 (нем.; рез. англ., франц.)

Описано применение ранее указанного способа осаж-дения аэрозольных частиц (АЧ) (РЖХим, 1955, 28688) на субмикроскопич. иглоочках (И), образующихся при окислении поверхности бронзовых сеток. При верти-кальной установке сеток с И в покоящемся аэрозоле происходит диффузионное осаждение на И. Сетка может быть помещена в поток, и тогда, по предположению авторов, осаждаемые АЧ дают приблизительное пред-ставление о распределении размеров АЧ. На тонких И оседает заметно больше АЧ, чем на более толстых. Осаждение АЧ на И может быть также использовано при изучении роста частиц дыма. Для примера приво-дятся с одной стороны, крупные кристаллы окиси воль-фрама, уловленные непосредственно в зоне окисления, а с другой стороны, не успевшие выкристаллизоваться частицы, осаждаемые в краевой зоне облака АЧ. С. Янковский

**7748.** Счет частиц в природных облаках и туманах. Уэбб (Particulate counts in natural clouds and fogs. Webb Willis L.), J. Meteorol., 1956, 13, № 2, 203—206 (англ.)

Для определения счетной конц-ии  $n$  капелек в води-ном тумане его освещают узким, направленным под острым углом к оптич. оси фотокамеры пучком света от импульсной лампы. Счетный объем  $\sim 1$  см<sup>3</sup>. Спец. опыты с искусств. туманами показали, что надежный счет капелек по этому методу возможен при радиусе  $\geq 0,75 \mu$  и лишь при слабом ветре. В радиационном тумане найдено  $n = 30$  капелек в 1 см<sup>3</sup>, в слоистом облаке на высоте 2000 м  $n = 100$ —500. Н. Фуке

**7749.** Осаждение частиц из потока на обтекаемых пред-метах. Амелин А. Г., Беляков М. И., Коллоид. ж., 1956, 18, № 4, 385—394 (рез. англ.)

Весьма полидисперсный (с диаметром капель до 60  $\mu$ ) туман, полученный пневматич. распылением трансфор-маторного масла, пропускался со скоростью 0,1—16 м/сек через горизонтальную аэродинамич. трубу квадратного сечения 20 × 20 или 40 × 40 см. В трубе вертикально у-танавливались цилиндры с diam. 0,06—4,8 см. Кол-во осаж-дившегося на цилиндрах тумана определялось по привесу или же при помощи микроскопа подсчитывалось число осадившихся капелек разного размера и отсюда вычи-слался коэфф. захвата  $E$  в функции критерия Стокса St. Для осаждения на передней стороне цилиндра найдена эмпирич. зависимость  $E(n) = 7 \cdot 10^{-6} \cdot St^{3,5}$ , на задней стороне  $E(a) = 2,66 \cdot 10^{-4} \cdot St^{0,54}$ . Таким образом,  $E(a)$  значительно меньше зависит от массы и скорости час-тиц, чем  $E(n)$ . Полное осаждение достигалось лишь при  $St \geq 170$ . То, что в литературе приводятся значи-тельно более высокие значения  $E$ , чем найденные в дан-ной работе, авторы объясняют эффектом полидиспер-ности аэрозолей. Н. Фуке

**7750.** О плотности аэрозолей. Лерс (Zur Nebeldich- te von Aerosolen. Leers R.), Schwebstofftech. Arbeitstag, 1955. Mainz, 1955, 9—24 (нем.)

Аэрозоли, применяемые для ингаляции, характери-зуются дисперсностью, плотностью (кол-вом дисперс-ной фазы в единице объема) и «кол-вом» (объемом, вды-хаемым в единицу времени). Дисперсность определяет глубину проникновения аэрозоля в дыхательные пути. Произведение плотности на кол-во определяет кол-во медикамента, вводимое в организм. В генераторах аэро-золей значительная часть жидкости испаряется, и конц-ия медикамента в каплях повышается. Этим обус-ловлены технич. трудности, которые наряду с физио-



логич. (связанными с самим процессом вдыхания аэрозоля) затрудняют дозирование в аэрозольной терапии. Испарение вызывает значительное понижение т-ры аэрозоля, что физиологически вредно. Испарение можно уменьшить, повысив влажность распыливающего воздуха, а понижение т-ры — путем улучшения теплообмена. Ввиду испарения целесообразно учитывать плотность аэрозолей не по кол-ву дисперсной фазы, а по кол-ву медикамента.

В. Дунский

**7751. О влиянии поверхностного натяжения жидкости на распределение размеров капель при распылении через форсунку с кольцевой щелью.** Пфафф-Гросманн (Bemerkungen zum Einfluß der Oberflächenspannung der Zerstäuberflüssigkeit auf die Teilchengrößenverteilung bei Ringspaltdüsen. Pfaff-Großmann S.), Schwebstofftechn. Arbeitstag., 1955, Mainz, 1955, 81—87

Поверхностное натяжение  $\sigma$  жидкости изменялось добавлением примесей без изменения плотности и вязкости. С ростом  $\sigma$  увеличивался средний размер образующихся капель. Для процесса распыления характерны условия, далекие от равновесия; поэтому  $\sigma$  измерялось не только статическим, но и динамич. способом. В данном случае различия оказались небольшими ( $\sim 5\%$ ).

В. Дунский

**7752. О разбрызгивании капель воды в воздушном потоке.** Арабаджи В. П., Коллоид. ж., 1956, 18, № 3, 262 (рез. англ.)

Проведены опыты по распылению капель воды радиусом 2,7 — 3 мм в воздушном потоке, имевшем скорость 8 м/сек. Производилась киносъемка процесса со скоростью 47 и 1500 кадров в 1 сек. Лишь в 5% от общего числа случаев процесс протекал по Хохшвендеру (Lenard P., Ann. phys., 1921, 4, 65, 629). В остальных случаях капли попадали в разрушающий их воздушный поток уже предварительно деформированными. Распыление всегда начиналось с разрыва тонкой водяной пленки, выдувавшейся на теле капли (чаще всего в центре); это явление подтверждает теорию баллоэлектрич. эффекта Ленарда и Френкеля.

В. Дунский

**7753 К. Аэрозоли.** Авни (Les aérosols. Avu A. P.), Paris, Dunod, 1956, 293 p., ill. 2700 fr. (франц.)  
См. РЖХим, 1956, № 16, стр. 536

См. также раздел Химия высокомолекулярных веществ и рефераты: Седиментация 10581. Детергенты 10171, 10173—10175. Аэрозоли 8726—8730, 10572, 10580, 10752. Суспензии и эмульсии 10584. Уч. литерат. 7111

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редактор А. В. Нейдинг

**7754. Получение чистого водорода из гидрида титана.** Лукс (Die Darstellung von reinem Wasserstoff aus Titanhydrid. Lux B.), Planseeber. Pulvermetallurgie, 1956, 4, № 1, 7—9 (нем.)

Описан метод получения весьма чистого  $H_2$  разложением гидрида Ti (I). I нагревают в Мо-лодочке, помещенной в кварцевую трубку. Предварительным нагреванием до 400° удаляют влагу; большая часть  $H_2$  выделяется при 400—900° и может быть использована для получения весьма чистых гидридов Zr и других металлов в этом же приборе. Регенерирование I производят с пропусканьем технич.  $H_2$  при 700° в течение 30—45 мин. и охлаждением в токе  $H_2$ .

И. Слоним

**7755. Очистка ниобия от титана при помощи катионитов.** Соловьев С. И., Крылов Е. И., Кононова Л. П., Ж. неорг. химии, 1956, 1, № 4, 660—663

Метод разделения основан на способности свежесаженой ниобиевой к-ты после обработки конц. HCl переходить в колл. р-р гидратированной хлоркиси Nb, который не адсорбируется катионитами, тогда как Ti и другие примеси, присутствующие в виде катионов, адсорбируются. Опыты производились с тремя марками катионитов в H-форме: эспатит-1, эспатит-A и сульфуголь-K, причем отмечена некоторая адсорбция Nb на каждом из них (в меньшей степени на последнем). При конц-ии HCl в р-ре, равной 0,1—0,2 н., Nb почти полностью проходит в фильтрат, тогда как Ti, даже при значительном содержании его в смеси, на 90% адсорбируется катионитами, но чем его меньше в р-ре, тем адсорбция его полнее. Путем неоднократного повторения фильтрования р-ра удается получить р-р Nb с чистотой >99,9%. Извлечение адсорбированного Ti производилось элюированием 2 н. HCl или 5%-ным р-ром щавелевой к-ты; в последнем случае извлекаются и малые кол-ва Nb, адсорбированного не по ионообменному механизму, а за счет сил поверхностной адсорбции.

В. Анохин

**7756. Энергично реагирующие с водой формы пере-**

ходных элементов группы железа. Мурти, Субба-Рао, Рамасвами (Highly water-reactive forms of transitional elements of the iron group. Murthy G. V. L. N., Subba Rao D., Ramaswami T. R.), Current Sci., 1956, 25, № 6, 187—188 (англ.)

При электролизе в ванне с конц. р-ром пикрата Na с добавкой NaCl с анодом из чистого Fe и катодом из Pt, Al, Cu, Ni, Fe или Sn образуются осадки Fe, энергично реагирующие с водой с выделением  $H_2$  при 25—30°. Для получения высокоактивной формы Fe необходимо поддерживать большую конц-ию  $Fe^{2+}$  в ванне и вести электролиз при 20—25° при достаточно большой плотности тока. При р-ции высокоактивного Fe с водой возрастает pH и Fe постепенно покрывается пленкой неактивного в-ва, которая может быть растворена в разб. к-тах или конц. р-ре пикрата Na с восстановлением активности. Катодный осадок Fe сохраняет свою активность в вакууме в течение нескольких часов, на воздухе, в присутствии влаги и при нагревании инактивируется. Полученные в аналогичных условиях осадки Co также энергично реагируют с водой, а осадки Ni — с разб. к-тами.

И. Слоним

**7757. Менделеевский.** Ямада (101 番元素・山田祥一郎), 化学, Kagaku, Chemistry (Japan), 1956, 11, № 6, 32—33 (япон.)

**7758. Получение безводного йодистого лития.** Пирогова Н. П., Эршлер Б. В., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 7, 1128—1129

Для получения безводн. LiI высушивают и расплавляют продажный реактив, содержащий 85—87% LiI, в токе  $H_2$  в Pt-тигле. Высушивание ведут при 300—320° до прекращения выделения видимых паров воды, затем расплавляют LiI и через расплав при 450° пропускают  $H_2$ . Для освобождения от  $HJ$  и  $J_2$  пропускают через расплав электролитич. сухой  $H_2$ . Полученный продукт содержит 99,8% LiI и из него легко получают монокристаллы.

И. Слоним

7759. О некоторых свойствах синтетического сульфата кальция. Книга А. Г., Шрейнер Н. М., Тр. Ленингр. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1955, 12, 247—252

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (I) получен взаимодействием 1 н.  $\text{CaCl}_2$  с 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с последующим высушиванием кристаллов при комнатной т-ре.  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (II) получен известными методами. Дегидратацией I при 700—800° получен безводн.  $\text{CaSO}_4$  (III). I, II и III можно различить микроскоп. методом, который основан на различии скорости образования кристаллов при взаимодействии этих сульфатов с различными в-вами. Так, при действии  $\text{AgNO}_3$  ромбич. кристаллы  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  быстро образуются при р-ции с III, медленнее с II и позже всего с I. С  $\text{KJO}_3$  III быстро образует кристаллы гексагональной и куб. системы, II медленнее, а I вовсе не дает осадка. Из всех сульфатов Ca, обработанных р-ром  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , а затем  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , быстрее образует кристаллы II. С  $\text{HgNO}_3$  и сегнетовой солью быстрее реагирует I. В 2—10%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  лучше растворим II, хуже I, а III почти нерастворим. Максим. растворимость II достигается в 5%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , из которой он кристаллизуется в виде I. По убывающей скорости растворения в  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  сульфаты располагаются в ряд: I > II > III, причем III растворяется только при нагревании. Показателем различной хим. активности I, II и III является характер и скорость изменения рН при действии на эти сульфаты р-ров бикарбоната или гидрофосфата Na в присутствии фенолового красного. Н. Полянский

7760. Лабораторный способ получения азотистого ангидрида. Проценко П. И., Страдомский В. Б., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 6, 1043—1045

Описан метод получения  $\text{N}_2\text{O}_3$  путем разложения х. ч.  $\text{NaNO}_2$  конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В. Штери

7761. О нитриде серы  $\text{S}_2\text{N}_2$  и полимерном нитриде  $(\text{SN})_x$ . Гёринг, Фогт (Über Dischwefel-dinitrid,  $\text{S}_2\text{N}_2$ , und Polyschwefelsticstoff,  $(\text{SN})_x$ . G. Gehrung Margot, Voigt Dietrich), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, 285, № 3—6, 181—190 (нем.)

При пропускании пара  $\text{S}_4\text{N}_4$  (I) через нагретую до 300° зону, заполненную кварцевой или Ag-ватой, или Cu-проволокой, происходит лишь частичное разложение I на элементы; в охлажденной до —80° ловушке конденсируется  $\text{S}_2\text{N}_2$  (II), которому приписано строение  $\text{S} = \text{N} - \text{S}^+ = \text{N}^-$ . II образует обладающие запахом йода бесцветные кристаллы, детонирующие при растирании или нагревании до 30°, сублимирующиеся при комнатной т-ре при давл.  $10^{-2}$  мм рт. ст.; при 20° II темнеет в течение нескольких минут вследствие частичной полимеризации. Р-ры II в спиртах имеют желто-красный цвет; р-ры в  $\text{C}_6\text{H}_6$ , эфире,  $\text{CCl}_4$ , ацетоне и дioxане бесцветны и содержат молекулы  $\text{S}_2\text{N}_2$ . II не смачивается водой и к-тами, быстро разлагается р-ром КОН по р-ции:  $4 \text{ II} + 4 \text{ OH}^- + 11 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{S}_3\text{O}_6^{2-} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 8\text{NH}_3 + 2\text{H}^+$ , энергично реагирует с р-ром  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  в  $\text{CCl}_4$ , образуя  $\text{S}_4\text{N}_3\text{Cl}$ , и с р-ром  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$ , образуя  $[\text{Ni}(\text{NS})_4]$ . Валятыванием р-ра II в тетрагидрофуране с тонкоизмельченными металлами получены  $[\text{M}(\text{NS})_4]$ , где M — Pd, Ni, Co. Бесцветные р-ры II мгновенно димеризуются до I при внесении следов NaOH, KCN,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или щел. металлов; в отсутствие этих в-в происходит очень медленная полимеризация растворенного II до I и  $(\text{SN})_x$  (III). В сухом воздухе II в течение 4 недель полностью полимеризуется до III, в обычном воздухе полимеризация замедляется. III представляет собой обладающие металлич. блеском темно-синие в проходящем свете кристаллы,  $\rho_{25} 2,19$ . III диамагнитен,  $\chi_g = -0,36 \cdot 10^{-6}$ , и является полупроводником;

при 25° уд. сопротивление равно 0,013 ом см. III не растворим в обычных р-рителях, медленно разлагается р-ром NaOH. И. Рыке

7762. Газообразный оксихлорид молибдена. Халтгрен, Бруэр (Gaseous molybdenum oxychloride. Hultgren Neilen, Brewer Leo), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 7, 947—949 (англ.)

Изучено взаимодействие  $\text{MoO}_3$  с HCl-газом при 400—600°K. Ход р-ции изучался по изменению давления и по изменению веса образца  $\text{MoO}_3$ , подвешенного к кварцевым пружинным весам. Показано, что образуется газообразный  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  по р-ции  $\text{MoO}_3 (\text{тв.}) + 2\text{HCl} (\text{газ}) = \text{MoO}_2\text{Cl}_2 (\text{газ.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{газ})$  (1). Для р-ции (1):  $\Delta H_0 = 24800 \pm 2000 \text{ кал/моль}$ ,  $\Delta F = 24800 \pm 13,8 T \lg T - 72,2T$ ,  $\Delta S = -13,8 \lg T + 66,2$ . Образование  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  возможно и при взаимодействии Mo с HCl в присутствии небольших кол-в водяных паров по р-ции  $\text{Mo} (\text{тв.}) + 2\text{HCl} (\text{газ}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{газ}) = \text{MoO}_2\text{Cl}_2 (\text{газ.}) + 3\text{H}_2 (\text{газ})$  (2). Р-ция (2) может идти при давлении водяных паров  $10^{-4}$  атм. И. Слоппи

7763. Получение  $\text{UClF}_3$ . Савидж (The preparation of  $\text{UClF}_3$ . Savage Albert W., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 12, 2700—2702 (англ.)

$\text{UClF}_3$  (I) получен как главный продукт пяти разных р-ций: 1) действия пара  $\text{CCl}_4$  на  $\text{UO}_2\text{F}_2$  при 420°; продукт очищается сублимацией в вакууме при 550—560°; 2) р-ции  $\text{UO}_2\text{F}_2$  с жидким  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CCl} = \text{CCl}_2$  при 175°; 3) нагревания эквимолярной смеси  $\text{UF}_4$  и  $\text{UCl}_4$  в запаянной кварцевой трубке при 600°; 4) действия  $\text{Cl}_2$  на  $\text{UF}_3$  при 350—380° в течение двух часов и 5) действия пара  $\text{CCl}_4$  на  $\text{UF}_4$  при 420°. I — бесцветное изумрудно-зеленое в-во с коэфф. преломления 1,725, 1,745 и 1,755 (средний коэфф. преломления 1,74),  $2V = -80^\circ$ . I кристаллизуется в ромбич. сингонии, ф. гр.  $\text{Cmc}$  или  $\text{Aba}$  2,  $a$  8,673,  $b$  8,690 и  $c$  8,663 Å,  $n = 8$ ,  $\rho \sim 5,9$ ; молярная рефракция 19,8 см<sup>3</sup>. I трудно растворяется в воде, но растворяется в смеси конц. NaOH и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Описанное (Кап. Дж., Рабинович Е. Химия урана, 1954, стр. 433) как  $\text{UCl}_2\text{F}_2$  в-во является, по мнению автора, смесью I и  $\text{UCl}_4$ . И. Рыке

7764. Гексафторид плутония. Мандлберг, Рей, Херст, Лонг, Дейвис, Франсис (Plutonium hexafluoride. Mandelberg C. J., Rae H. K., Hurst R., Long G., Davies D., Francis K. E.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, 2, № 5-6, 358—367 (англ.)

$\text{PuF}_6$  (I) образуется при действии  $\text{F}_2$  на  $\text{PuF}_4$  (II) при т-рах > 320° и конденсируется в охлаждаемой жидким кислородом ловушке; скорость р-ции ( $v$ ) меньше, чем в образовании  $\text{UF}_6$  в тех же условиях, и возрастает при повышении т-ры до 620°.  $v$  возрастает при увеличении скорости потока  $\text{F}_2$ , зависит от величины навески и метода получения II и падает в течение опыта; по видимому,  $v$  определяется скоростью диффузии  $\text{F}_2$  внутрь зерен и диффузии I наружу. В ряде опытов в остатке от фторирования обнаружен кирпично-красный  $\text{Pu}_4\text{F}_{17}$ . При т-рах > 400° I образуется и из  $\text{PuO}_2$  и  $\text{F}_2$ ; промежуточно образуется II. I — бесцветное твердое в-во, плавящееся при  $54 \pm 1^\circ$  в прозрачную темно-коричневую жидкость; пар I коричневого цвета. Давление пара I при т-рах от —29,5 до 21°:  $\lg p (\text{мм}) = 11,45 - 2778/T$ . Исследована скорость радиационного (вызываемого  $\alpha$ -частицами Pu) разложения I на II и  $\text{F}_2$ . Тщательно высушенное стекло пирекс при комнатной т-ре или невysушенное стекло при —180° не реагируют с I; при повышении т-ры в ампуле из невysушенного стекла образуется  $\text{PuO}_2\text{F}_2$ , изоморфный  $\text{UO}_2\text{F}_2$ . Гидролиз I водой или влажным воздухом при комнатной т-ре протекает очень бурно, с появлением искр; образуется р-р, содержащий только  $\text{Pu}(6+)$  и

осадок  $\text{PuO}_2$  и гидратированного II. При действии конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на пар I образуется  $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2$ . И. Рысс

**7765. Получение и свойства гексафторида плутония и идентификация оксифторида шестивалентного плутония.** Флорин, Танненбаум, Лемонс (Preparation and properties of plutonium hexafluoride and identification of plutonium (VI) oxyfluoride. Florin Alan E., Tannenbaum Irving R., Lemons Joe F.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, 2, № 5-6, 368-379 (англ.)

Детально описан прибор для получения  $\text{PuF}_6$  (I) по эндотермич. р-ции  $\text{PuF}_4 + \text{F}_2 \rightleftharpoons \text{PuF}_6$  (I) при  $\sim 700^\circ$  с быстрым вымораживанием I. Дебаегранмы I указывают на изоморфизм I,  $\text{NpF}_6$  и  $\text{UF}_6$ , но параметры ячейки I меньше, чем  $\text{UF}_6$  (ф. гр.  $D_{2h}^{16} - Pnma$ ;  $a$  9,95,  $b$  9,02 и  $c$  5,26 Å). Непосредственно после получения I бесцветен, но коричневает при перегонке и становится красно-коричневым при стоянии; жидкий I коричневый. Давление пара твердого и жидкого I между 15 и  $60^\circ$  описываются уравнениями  $\lg p(\text{мм}) = 10,841 - 2634,3/T$  и  $\lg p(\text{мм.}) = 7,6923 - 1614,3/T$ . Координаты тройной точки I  $50,7^\circ$  и 511 мм рт. ст., т. кип.  $62,3^\circ$ ;  $\Delta H$  испарения и сублимации 7,4 и 11,89 ккал/моль; константа Трутона 22,0; теплота и энтропия плавления 4,7 ккал/моль и 14,5 энтр. ед. В спектре поглощения жидкого I вблизи тройной точки найдены сильная полоса 560-565 и слабые полосы 542-546 и 578-590 мμ; ниже 525 мμ поглощение почти полное. Измерены константы равновесия  $K = [\text{PuF}_6]/[\text{F}_2]$  р-ции (I) при ряде т-р: для  $167-308^\circ \lg K = 1,71-2510/T$ ,  $\Delta H = 11,5$  ккал/моль и  $\Delta S = 7,8$  энтр. ед.; для  $308-600^\circ \lg K = -0,06 - 1480/T$ ,  $\Delta H = 6,77$  и  $\Delta S = -0,3$ . Перелом при  $308^\circ$ , возможно, связан с фазовым превращением. Начальная скорость радиационного (вызываемого  $\alpha$ -частицами Pu) разложения твердого I на  $\text{PuF}_4$  и  $\text{F}_2$  равна  $(1,3 \pm 1)\%$  в сутки; термич. разложение I при  $0-50^\circ$  не протекает. Во влажном воздухе I гидролизует до  $\text{PuO}_2\text{F}_2$ , изоморфного  $\text{UO}_2\text{F}_2$ . И. Рысс

**7766. Свойства гексафторида плутония.** Уэйлс-сток, Мам (The properties of plutonium hexafluoride. Weinstock Bernard, Malm John G.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, 2, № 5-6, 380-394 (англ.)

Детально описан прибор для получения  $\text{PuF}_6$  (I) нагреванием  $\text{PuF}_4$  в токе  $\text{F}_2$  при  $750^\circ$ ; выход I возрастает при быстрой конденсации его. Описаны прибор для очистки I сублимацией и условия хранения I. Твердый I желтовато-коричневого цвета; I, свежеконденсированный жидкий  $\text{N}_2$ , кирпично-красного. Пар I кирпичный, при  $25^\circ \text{C}$  и  $20-100$  мм рт. ст. пар мономерен. Т. пл. I  $50,75 \pm 0,1^\circ \text{C}$ . Скорость радиационного разложения твердого I равна  $1,5\%$  в сутки; в газовой фазе, в особенности в кварцевых сосудах, скорость радиационного разложения гораздо меньше как вследствие захвата  $\alpha$ -частиц стенками, так и вследствие активированной рекомбинации, приводящей к стационарному состоянию. Молярная магнитная восприимчивость I при 81 и  $295^\circ \text{K}$  равна  $131 \cdot 10^{-6}$  и  $170 \cdot 10^{-6}$ . Быстрое фотохим. разложение I при  $5461 \text{ Å}$  препятствует определению спектра комб. расс.; в ИК-спектре найдены основные частоты (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $\nu_1(a_{1g})$  628,  $\nu_2(e_g)$  523,  $\nu_3(f_{1u})$  615,  $\nu_4(f_{1u})$  203,  $\nu_5(f_{2g})$  241,  $\nu_6(f_{2u})$  171, близкие к соответствующим частотам  $\text{NpF}_6$  и  $\text{UF}_6$ ; молекула I является правильным октаэдром, симметрия  $O_h$ . Спектр поглощения I в области 5000-25000 Å содержит 6 групп полос, состоящих из 3-4 полос, связанных с электронными переходами. I является энергичным фторирующим агентом и значительно менее устойчив, чем  $\text{UF}_6$ . Напр., протекают: р-ция  $\text{PuF}_6 + \text{BrF}_3 = \text{PuF}_4 + \text{BrF}_5$ , константа равновесия которой при  $100^\circ \text{C}$  равна  $\sim 1000 \text{ атм}^{-1}$ ; р-ция  $4\text{UF}_4 +$

$+ \text{PuF}_6 = 2\text{U}_2\text{F}_8 + \text{PuF}_4$  и  $\text{U}_2\text{F}_8 + 1,5 \text{PuF}_6 = 2\text{UF}_6 + 1,5 \text{PuF}_4$  (при  $495^\circ \text{K}$   $K_p = [\text{UF}_6]^2/[\text{PuF}_6]^{1,5} \approx 10^7 \text{ атм}^{-1/2}$ ) и р-ция  $\text{PuF}_6 + 2\text{PuF}_3 = 3\text{PuF}_4$ . В чистейшем перфторгептане I растворяется, не реагируя с р-рителем. Термич. диссоциация  $\text{PuF}_6 = \text{PuF}_4 + \text{F}_2$  не протекает при комнатной т-ре, но очень быстро протекает при  $280^\circ$ , опытно определенная при  $493^\circ \text{K}$   $K_p = [\text{F}_2]/[\text{PuF}_6] = 1860$ ;  $\Delta F^\circ = -7,4$  ккал/моль; при  $493^\circ \text{K}$   $\Delta H^\circ = -7,6$  ккал/моль и  $\Delta S^\circ = -0,4$  энтр. ед.; вычисленные для  $298^\circ \text{K}$  величины  $K_p$ ,  $\Delta F^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  равны соответственно  $3,8 \cdot 10^5$ ,  $-7,6$ ,  $-8,3$ ,  $-2,3$ ; I термодинамически неустойчив при обычной т-ре. Попытки получения  $\text{AmF}_6$  не привели к успеху. И. Рысс

**7767. О составе и химических свойствах боридов магния.** Марковский Л. Я., Кондрашев Ю. Д., Канутовская Г. В., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 3, 433-444

Рентгенофазовым и хим. анализами установлено, что Mg и B начинают реагировать при  $720 \pm 20^\circ$ ; при т-рах до  $800^\circ$  независимо от отношения Mg : B образуется  $\text{MgB}_2$  (I). При более высоких т-рах I распадается, образуя в зависимости от т-ры одну из трех других боридных фаз, образующихся и в смесях Mg и B различного состава при тех же т-рах. I — темно-коричневый порошок, медленно разлагающийся водой и бурно разлагающийся к-тами; при действии горячей конц. HCl выделяются бораны (0,8-1,1% от общего содержания B) и  $2,11-2,12$  моля  $\text{H}_2$  на 1 моль I. Борид I кристаллизуется в гексагональной сингонии (тип  $\text{AlB}_2$ ), ф. гр.  $D_{6h}^{14}$ ,  $a$  3,085,  $c$  3,519 Å (точность  $\pm 0,001 \text{ Å}$ ),  $n=1$ ,  $\rho_{\text{рент}} 2,63$ ,  $\rho$  2,48-2,67; расстояния Mg-Mg 3,08 (в одном слое) и 3,52 (в разных слоях), Mg-B 2,50 и B-B 1,78 Å. Борид A (II),  $\rho$  2,45, существует между  $900$  и  $1150^\circ$  и приближается по составу к ф-ле  $\text{MgB}_2$ ; смесь II и Mg при  $800^\circ$  превращается в I; борид II очень устойчив к действию к-т. Борид B (III) — почти черный порошок,  $\rho$  2,47, образуется при  $1100-1200^\circ$ ; выше  $1200^\circ$  распадается, выделяя борид B (IV),  $\rho$  2,440, разлагающийся выше  $1700^\circ$  на элементы; IV чрезвычайно устойчив к действию к-т, состав его близок к  $\text{MgB}_{12}$ . Фазы II, III и IV обладают резко различными сложными порошкограммами, оставшимися нерасшифрованными. Авторы полагают, что при восстановлении  $\text{B}_2\text{O}_3$  магний введет за сильно экзотермич. р-цией  $\text{B}_2\text{O}_3 + 4\text{Mg} \rightarrow \text{MgB}_2 + 3\text{MgO}$  протекает р-ция  $2\text{B}_2\text{O}_3 + 7\text{MgB}_2 \rightarrow \text{MgB}_{12} + 6\text{MgO} + 6\text{B}$ . И. Рысс

**7768. Изучение образования алюминатов.** Прадасад, Трипатхи (Studies on the formation of aluminates. Prasad Sarju, Tripathi Jai Beni Prasad), J. Indian Chem. Soc., 1956, 33, № 4, 261-265 (англ.)

Тонкоизмельченные смеси боксита (I) или основного ацетата Al с солями Ba, Sr, Mg, Zn, Ni нагревали 2-5 час. при различных т-рах. При нагревании смеси I с баритом ( $\text{Ba}(\text{OH})_2$  или  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ) в отношении 10 : 15 при  $1400-1450^\circ$  образуется стекловидная масса  $3\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . При большем содержании барита в смеси получается более мягкий алюминат того же состава; при кипячении с водой он гидролизует, образуя  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и  $2\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Нагревание I с баритом при  $1000-1050^\circ$  дает  $2\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . С  $\text{SrSO}_4$  или  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  I при  $1200-1250^\circ$  образует  $3\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , при  $1400-1450^\circ$   $2\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . При нагревании основного ацетата Al с  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  образуется нерастворимый в воде и в разб. HCl алюминат  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ; с  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  получается  $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ; с  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$  при  $1200^\circ$   $\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  при всех отношениях компонентов смеси. И. Словин

**7769. Дибромид кремния ( $\text{SiBr}_2$ )<sub>x</sub> и его производные.** Шмейссер, Шварцман (Das Silicium-di-



bromid ( $\text{SiBr}_2$ )<sub>x</sub> und seine Derivate.<sup>3</sup> Schmeisser M., Schwarzmann M.), Z. Naturforsch., 1956, 11b, № 5, 278—282 (нем.)

При восстановлении растворенного в эфире  $\text{SiBr}_4$  металлич. Mg образуется желто-коричневый  $[\text{SiBr}]_x$ . Дибромид  $(\text{SiBr}_2)_x$  (I) получен пропусканием паров  $\text{SiBr}_4$  над нагретым до 1200° порошкообразным Si. При этом образуется смесь I с  $\text{Si}_2\text{Br}_6$ , которую извлекают в расплавленном состоянии при 150° и освобождают от  $\text{Si}_2\text{Br}_6$  отгонкой в высоком вакууме при 160°. I хорошо растворим в неполярных р-телях, особенно в  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Авторы считают, что I имеет циклич. структуру; криоскопич. значение мол. веса I в  $\text{C}_6\text{H}_6$  составляет ~3000. В отсутствие влаги I не изменяется в атмосфере  $\text{O}_2$  при комнатной т-ре, но сгорает до  $\text{SiO}_2$  при т-ре > 100°. В вакууме I начинает разлагаться только при т-ре выше 200°, при 350° образуется  $[\text{SiBr}]_x$ , а при 550—600° Si. Гидролиз I при 0° приводит к образованию  $[\text{Si}(\text{OH})_{2.5}]_x$ . Одновременно с дегидратацией могут происходить внутримолекулярные перегруппировки, не сопровождающиеся выделением воды. Взаимодействие I с безводн.  $\text{NH}_3$  при —35° приводит к расщеплению связей Si—Si с образованием различных в-в. С пиридином I образует в бензольном р-ре красно-коричневый осадок  $[\text{SiBr}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}]_x$ . В эфирном р-ре I восстанавливается металлич. Mg до  $[\text{SiBr}_{1.46}]_x$ . При добавлении  $\text{LiAlH}_4$  к эфирному р-ру I происходит бурная р-ция с образованием  $[\text{SiH}_2]_x$  и более высокомолекулярных полисиланов. Взаимодействие I с металлоганг. соединениями использовано для получения алкилов  $[\text{SiR}_2]_x$ .

Н. Полянский

7770. Состав «крепких» фосфорных кислот. Хухти, Гарттаганис (The composition of the strong phosphoric acids. Huhti Anna-Liisa, Garttaganis Phoebe A.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 6, 785—797 (англ.)

Методом хроматографии на бумаге исследован состав высококонцентрированной и «крепкой» (торговое название к-т, содержащих > 72,4%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) фосфорной к-ты; изучены смеси, содержащие 68,8—86,3%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . При нагревании смесей  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  до 350° устанавливалась динамич. равновесие, сохраняющееся при охлаждении до комнатной т-ры. При охлаждении смесей, содержащих 72—82, 82—86 и > 86%  $\text{P}_2\text{O}_5$  соответственно, образовывались масло, смола и хрупкое стекло. Для предотвращения гидролиза анионов поликислот образцы быстро разбавлялись и нейтрализовались  $\text{NaOH}$  при охлаждении. Установлено, что изменение длительности нагревания смеси  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  от 3 до 30 мин. и т-ры нагревания от 250 до 405° мало влияло на состав продукта, определяющийся в основном содержанием  $\text{P}_2\text{O}_5$ . В продуктах найдены только  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и линейно полимеризованные полифосфорные к-ты, содержащие 2,3,4,5,6,7,8,9 и более атомов P. Приведены кривые, характеризующие содержание различных форм к-т в зависимости от процента  $\text{P}_2\text{O}_5$ . И. Рысс

7771. Научение натрийполифосфатных стекол с помощью хроматографии на бумаге. Грунзе (Papierchromatografische Untersuchungen von Natriumpolyphosphatgläsern. Grunze Herbert), Silikattechnik, 1956, 7, № 4, 134—138 (нем.; рез. русс., англ.)

Сплавлением рассчитанных кол-в  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  с  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$  при 1000° и быстрым охлаждением расплава получен ряд натрийполифосфатных стекол, состав которых лежит в пределах  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 - 5\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ . Хроматографией на бумаге проанализированы стекла: «трифосфатное»  $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$  (I), «тетрафосфатное»  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$  (II), «пентафосфатное»  $7\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{P}_2\text{O}_5$  (III) и «гексафосфатное»  $4\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$

(IV). Показано, что они содержат линейные неразветвленные полифосфаты с разной длиной цепи: олигофосфаты  $\text{Na}_{n+2}\text{PO}_3_{n+1}$  с  $n = 1-10$  и высокомолекулярные фосфаты  $(\text{NaPO}_3)_x \cdot \text{Na}_2\text{O}$ , не разделяемые на хроматограмме. Распределение активности  $\text{P}^{32}$  по длине хроматограммы позволяет рассчитать распределение длин различных олигофосфатов в образцах. I и II содержат цепи с  $n \leq 8$ ; средняя длина цепи  $n$  для них равна соответственно 2,93 и 3,87. В состав III и IV входят высокомолекулярные фосфаты, и определение  $n$  затруднительно. Связывание  $\text{Ca}^{2+}$  различными образцами I зависит от т-ры закалки: при охлаждении сплава при т-рах > 860° связывание  $\text{Ca}^{2+}$  больше, чем у образцов, полученных при 620—860°, что объясняется увеличением кол-ва полифосфатов с  $n > 2$  при повышении т-ры расплава. Высокотемпературные образцы I легко кристаллизуются при 550°. Изучена зависимость скорости р-ции в твердом состоянии при 300—500°:  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{NaPO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ . Соль Грама и  $(\text{NaPO}_3)_4$  реагируют быстрее, чем  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ . И. Слоним

7772. К химии перекисных соединений серы. III. Полиперекиси серы. Ваннагат, Радемахерс. IV. О существовании мономерной четырехокиси серы. Ваннагат, Шварц (Beiträge zur Chemie der Peroxyschwefelverbindungen. III Polyschwefelperoxyde. Wannagat Ulrich, Rademachers Jakob. IV Zur Existenz eines monomeren Schwefeltetroxyds. Wannagat Ulrich, Schwarz Robert), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, 286, № 1-2, 81—96; № 3-4, 180—192 (нем.)

III. Действием тихого разряда на смеси  $\text{SO}_2$  или  $\text{SO}_3$  с избытком  $\text{O}_2$  между 0° и 20° получены твердые высокомолекулярные перекиси состава между  $(\text{S}_2\text{O}_7)_x$  и  $(\text{SO}_4)_x$ ; увеличение избытка  $\text{O}_2$  повышает содержание O в перекисях до  $n = 3,9$  (общая ф-ла  $(\text{SO}_n)_x$ ). При т-рах < 0° и > 20°, а также при недостатке  $\text{O}_2$  образуются продукты с  $n = 3-3,5$ . В тлеющем разряде образуются в-ва с  $n \approx 3,2$ . Полиперекиси с  $n = 3,4-3,6$  ведут себя подобно ангидриду  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , а с  $n > 3,8$  — подобно ангидриду  $\text{H}_2\text{SO}_5$ . По мнению автора, полиперекиси содержат линейные цепи с чередующимися группами — $\text{SO}_2$ —, — $\text{OO}$ — и — $\text{O}$ —, причем последние 2 группы распределяются статистически; состав полиперекисей может изменяться непрерывно от  $n = 3$  (т. е. от  $(\text{SO}_3)_x$ ) до  $n = 4$ . Все полиперекиси имеют неизмеримо малое давление пара при 0°, напоминают по виду пленки, пластичны, не растворимы в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , разлагаются при нагревании, не имеют резкой т-ры плавления.

IV. Вопреки прежним данным (Schwarz R., Achenbach H., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1934, 219, 271) пропускание тлеющего разряда через смесь очень чистых  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$  приводит к образованию полиперекисей серы состава  $(\text{SO}_{3.15-3.2})_x$  (I); образование  $\text{SO}_4$  не подтвердилось. Описанные в прежней работе свойства  $\text{SO}_4$  соответствуют свойствам смеси I и  $(\text{NO}_2)_2\text{S}_2\text{O}_7$ , образующегося при наличии примеси  $\text{N}_2$  в реагентах. Теоретич. соображения также приводят, по мнению авторов, к вероятности существования мономерного  $\text{SO}_4$ . Часть II, РЖХим, 1956, 15823. И. Рысс

7773. О солях нитрозогидроксиламинсульфоновой кислоты. I. Химическое доказательство строения нитрозогидроксиламинсульфонов. Дегенер, Зель (Zur Kenntnis der Salze der Nitrosohydroxylaminsulfonsäure. I. Chemischer Konstitutionsbeweis der Nitrosohydroxylaminsulfonate. Degener E., Seel F.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, 285, № 3-6, 129—133 (нем.)

$\text{K}_2\text{SO}_3(\text{NO})_2$  (I), продукт присоединения NO к  $\text{K}_2\text{SO}_3$ , образуется при действии амилнитрита на р-р гидроксила-

аминмоносульфоната К в присутствии  $\text{CH}_3\text{COOK}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; этим химически подтверждается установленное рентгеноструктурным анализом (Jeffrey G. A., Stadler K. P., J. Chem. Soc., 1951, 1467) строение I как нитрогидроксиламисульфоната. При действии  $\text{TiNO}_3$  на р-р I выпадает нерастворимый желтый  $\text{Ti}_2\text{SO}_5(\text{NO})_2$ . И. Рысс

7774. Сульфаты трехвалентного хрома. Памфилов А. В., Пучкова Н. Н., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 4, 955—957

Зеленую модификацию сульфата  $\text{Cr}(3+)$  получали восстановлением  $\text{CrO}_3$  в сернистом р-ре. Обычно образуются пересыщ. р-ры, которые после упаривания до темно-зеленой вязкой массы и высушивания образуют стекловидное в-во состава  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (I). В отличие от зеленой формы, фиолетовая имеет состав  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (II). Вязкость р-ров II незначительно возрастает с конц-ей, до  $\sim 0,7$  М совпадая с вязкостью эквимоларных р-ров I. При дальнейшем повышении конц-и вязкость р-ров I быстро возрастает от  $\sim 1$  ст. в 0,7 М р-ре до 289,9 ст. в 1,84 М р-ре. Криоскопически определенный мол. вес I и II равен соответственно 405 и 261. По мнению авторов, повышенное значение кажущегося мол. веса и вязкости р-ров I позволяют допустить образование крупных полимерных частиц в этих р-рах. Изменение окраски р-ра от фиолетовой до зеленой не связано с образованием основных солей, так как при этом конц-ия ионов  $\text{H}^+$  уменьшается. Твердый I удерживает воду гораздо более прочно, чем II. При  $120-125^\circ$  I теряет только 2,6 молекулы воды, а остальная вода выделяется только при  $440-445^\circ$ . II при  $80-85^\circ$  плавится с отщеплением 10 молекул воды; оставшиеся 8 молекул отщепляются при  $110-115^\circ$ . Н. Полянский

7775. Изучение по химии галогенов и полигалогенидов. VII. Присоединение брома к трихлориду фосфора. Попов, Геск, Бензигер (Studies on the chemistry of halogens and of polyhalides. VII. The addition of bromine to phosphorus trichloride. Popov Alexander I., Geske David H., Baenziger Norman C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 9, 1793—1796 (англ.)

Смесь 25 мл  $\text{Br}_2$  и 50 мл  $\text{PCl}_3$  разделяется на 2 слоя; попытки выделить  $\text{PCl}_3\text{Br}_4$  (Финков Я. А., Кузьменко А. А., Ж. общ. химии, 1951, 21, 433; 1952, 22, 1290, 1335; Кузьменко А. А., Укр. хим. ж., 1952, 18, 589) из нижнего слоя не привели к успеху. Нижний слой, т. пл.  $36,8-38^\circ$ , имеет состав  $\text{PCl}_3\text{Br}_{5,7}$  (I). Порошковая структура I сложна и указывает на наличие смеси сходных по структуре в-в, несколько отличающихся параметрами решеток; I не является смесью  $\text{PCl}_3$  и  $\text{PBr}_5$ . Спектрофотометрически установлено отсутствие р-ций  $\text{PCl}_3$  и  $\text{Br}_2$ , растворенных в  $\text{CCl}_4$  или  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  (р-ры в  $\text{CH}_3\text{CN}$  недостаточно устойчивы для исследования), и отщепление  $\text{Br}_2$  от I, растворенного в  $\text{CCl}_4$ . При  $\sim 5$  мм рт. ст. и комнатной т-ре I в течение нескольких часов превращается в устойчивый желтый порошок  $\text{P}_{12}\text{Cl}_{56}\text{Br}_4$  (II), т. пл.  $145-148^\circ$ , показатель преломления 1,647. Порошковая структура I указывает на границированную куб. решетку  $a$  12,38 Å,  $n = 1$ ,  $\rho_{\text{теор.}}$  2,34,  $\rho$  2,37; структура I приблизительно описывается наличием 8  $\text{PCl}_4^+$ , 4  $\text{PCl}_6^-$  и 4  $\text{Br}^-$ , расположенных в решетке типа  $\text{CsCl}$ . При сублимации II при  $80^\circ$  в вакууме конденсируется неизвестная ранее форма  $\text{PCl}_3$ , образующаяся и при быстрой сублимации в вакууме обычного тетрагонального  $\text{PCl}_5$ . Спектрофотометрически установлено, что в р-ре в  $\text{CCl}_4$  II диссоциирует с образованием  $\text{PCl}_3$  и  $\text{PBr}_5$ . Часть VI см. РЖХим, 1956, 67989. И. Рысс

7776. Замечания об условиях образования различных окислов железа. Ямагути (Bemerkungen über die Bildungsbedingungen der verschiedenen Ei-

senoxyde. Yamaguchi S.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, 285, № 1-2, 100—102 (нем.)

Электронномикроскопическим и электрографич. методами изучены осадки, образующиеся при осаждении аммиаком р-ров, содержащих  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в воде, среде и в  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Показано, что в воде р-ре образуются ферромагнитные частицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  размером 0,1—0,3 мк. В  $\text{CH}_3\text{OH}$  выпадает светлокориичный осадок, состоящий из тонких пластинок  $\alpha\text{-Fe}(\text{OH})_3$  в смеси с  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Осадок парамагнитен; при стоянии на воздухе постепенно темнеет из-за окисления  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Очевидно, вода, среда благоприятствует образованию структуры шпиннели, а спиртовая — препятствует. Автор указывает на значение найденных закономерностей для изучения коррозии железа.

И. Слоним

7777. О новых внутрикомплексных соединениях. Судзуки (キレート劑の進歩について. 鈴木進), 化学 Kagaku, Chemistry (Japan), 1956, 11, № 6, 25—31 (япон.)

Обзор. Библ. 32 назв.

В. Штери

7778. Клатратные соединения. Пауэлла (Clathrate 78. compounds. Powell H. M.), Recueil trav. chim., 1956, 75, № 6, 885—890 (англ.)

Обзор. Библ. 25 назв.

В. Штери

7779. Комплексные медные соли  $\sigma$ -оксикислот. III. Соли мезовинной кислоты. Аблоу А. В., Баттыр Д. Г., Ж. неорг. химии, 1956, 1, № 4, 692—695

В части II (РЖХим, 1956, 71390) было показано, что в нейтр. темно-синей жидкости (I), получающейся растворением мезотартрата  $\text{Cu}$  в щелочах, содержится комплексный анион  $[\text{Cu}_4\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_{18}]^{3-}$ . В настоящей работе описаны кристаллич. продукты — гептаметатартратодекакупраты, — которые получают при сливании I с р-рами моноацетилдопентаминакобальта:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]_2 \cdot [\text{Cu}_{10}\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_{42}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ ;  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{HCOO}]_2 \cdot [\text{Cu}_{10}\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_{42}] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ ;  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2 \cdot [\text{Cu}_{10}\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_{42}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ;  $[\text{CoEn}_2\text{NH}_2\text{Cl}]_2 \cdot [\text{Cu}_{10}\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_{42}] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ ;  $[\text{CoEn}_2(\text{m-анализин})\text{Cl}]_2 \cdot [\text{Cu}_{10}\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_{42}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]_2 \cdot [\text{Cu}_{10}\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_{42}] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ . Авторы полагают, что комплекс  $[\text{Cu}_{10}\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_{42}]^{6-}$  II состоит из двух анионов  $[\text{Cu}_4\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_{18}]^{3-}$  и молекулы  $\text{Cu}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6$ , которые связаны в кристаллич. решетке водородными связями:  $(\text{Cu}_4\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_{18})_2\text{H}_2\text{Cu}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6\text{Cu}_2\text{H} \cdot (\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_4\text{Cu}_4)^{6-}$ . В воде, р-рах, где не имеется благоприятных условий для проявления водородных связей, такой сложный и большой ион, как II, вероятно, не существует. А. Аблоу

7780. Исследование реакций комплексообразования иона цинка с ионами лимонной кислоты в водной среде. Витченко Н. К., Тихонов А. С., Тр. Воронежск. ун-та, 1956, 42, № 2, 57—59

Методами потенциометрич. титрования и растворимости установлено существование в р-ре в интервале  $\text{pH}$  7—12,5 комплексного иона  $\text{Zn}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$  со средним значением константы нестойкости  $4,0 \cdot 10^{-10}$ , а при  $\text{pH} > 12,5$  — только иона  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ . Р-ция комплексообразования, по мнению авторов, протекает по схеме:  $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-} + \text{OH}^-$ .

Д. Трифонов

7781. Об амидах тяжелых металлов. VIII. Амид титанила. Шмитц-Дюмон, Фюхтенбуш (Über Schwermetallamide. VIII. Titan Schmitz-Dumont O., Füchtenbusch Friedrich), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, 284, № 4-6, 278—287 (нем.)

Исследование проведено с р-рами в безводн. жидком  $\text{NH}_3$ ; р-ция осуществлена без доступа влаги и воздуха.  $\text{TiOSO}_4$  (I) не растворим в жидком  $\text{NH}_3$ , но при действии избытка  $\text{KSCN}$  (8 молей на 1 моль I) при  $0^\circ$  он в течение

10 дней образует красный р-р; после отделения осадка декантацией, выделения избытка KSCN охлаждением и испарения р-ра при 40–50° получен  $K_2[TiO(SCN)_4] \cdot 2NH_3$  (II). Амид титанила  $TiO(NH_2)_2$  (III) получен введением р-ра 1 моля  $(C_2H_5NH_2)_2TiO(SCN)_4$  (IV) или р-ра 2 молей II в р-р 4 молей  $KNH_2$ ; после периодич. взбалтывания в течение 48 час. при 0° бурый осадок III многократно промывался  $NH_3$ . Гидролиз III медленно протекает во влажном воздухе, быстро — в воде. III рентгеноаморфен и, вероятно, является высокополимерным в-вом, в котором координационное число Ti равно 6. III медленно растворяется в р-рах аммоноксидов ( $NH_4CNS$  или  $NH_4NO_3$ ), но продукты р-ции не были выделены. При введении р-ров II или IV в избыток р-ра  $KNH_2$  первоначально выпадающий III превращается в аморфный оранжево-коричневый пирофорный, вспыхивающий при действии воды титанилдимид калия  $TiO(NHK)_2$  (V); вероятно, промежуточно образуется амидосоль  $K_2[TiO(NH_2)_4]$ . Термич. разложение III по ур-нию  $3III \rightarrow (TiO)_3N_2$  (VI) +  $4NH_3$  заканчивается при 350°; образующийся синевато-черный аморфный нитрид титанила VI не реагирует с водой и разб. к-тами или щелочами, при нагревании на воздухе превращается в  $TiO_2$ . В высоком вакууме VI начинает быстро разлагаться при 1000° до  $TiO$ . Термич. разложение V между 200 и 260° протекает по ур-нию  $3V \rightarrow 2NH_3 + (TiO)_3N_2K_6$  (VII); аморфный красно-коричневый VII пирофорен и вспыхивает в воде. При 500–550° протекает р-ция  $VIII \rightarrow 3TiO + 2N_2 + 6K$ . Отмечено, что исследованные соединения титанила аналогичны соответствующим соединениям уранила (часть VII РЖХим, 1956, 22210), но более устойчивы. И. Рысс

**7782. О хромеатах. Шольдер, Шперка** (Über Chromate (IV). Scholder R., Sperka G.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, 285, № 1-2, 49–60 (нем.).

Детально изложены методы получения и свойства  $Ba_2CrO_5$ ,  $Ba_2CrO_4$  и  $Sr_2CrO_4$  (РЖХим, 1956, 42919).  $Ba_2CrO_4$  изоморфен  $Ba_2TiO_4$  и  $Ba_2FeO_4$ , но не изоморфен  $Ba_2CrO_5$  или  $Sr_2CrO_4$ . Эффективный магнитный момент  $Ba_2CrO_4$  равен 2,82 магнетона Бора, что совпадает с ожидаемым для  $Cr(4+)$ ; величина  $\theta$  равна  $-13^\circ$ . И. Рысс

**7783. Строение и свойства родо- и эритрокомплексов хрома. Уилмарт, Графф, Гастин** (The structures and properties of the rhodo and erythro complex compounds of chromium. Wilmarth W. K., Graff H., Gustin S. T.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 12, 2683–2687 (англ.).

В результате исследования состава и свойств родо- и эритросолей хрома предложены следующие ф-лы родо- и эритро-катионов: нормальные  $[(H_2N)_5Cr(OH) \cdot Cr(NH_3)_5]^{5+}$  (A),  $[(H_2N)_5Cr(OH)Cr(NH_3)_4(OH_2)]^{5+}$  (Б) и основные  $[(H_2N)_5CrOCr(NH_3)_5]^{4+}$  (B) и  $[(H_2N)_5 \cdot Cr(OH)Cr(NH_3)_4(OH)]^{4+}$  (Г). Принятые Вернером ф-лы верны только для A, принятые Йенсеном (Jensen K. A., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1937, 232, 257) — только для A и B. Магнитная восприимчивость  $\Lambda(NO_3)_3$  соответствует закону Вейсса с  $\Delta = 90$ ;  $\mu_{(эфф)} = 4,01 \mu_B$ , что близко к обычным для 2-ядерных комплексов  $Cr(3+)$  величинам. Значительно меньшая величина  $\mu_{(эфф)}$  для солей B, соответствующая при высоких т-рах 1 неспаренному электрону на каждый атом Cr, объяснена наличием  $\pi$ -связей между Cr и O в линейной группировке  $Cr-O-Cr$ , кроме 6 октаэдрич. связей. Высокая скорость р-ции  $B^{4+} + H_2O \rightarrow \Gamma^{4+} + NH_3$  (заканчивается при 0° за 15 мин.) объяснена влиянием, вызываемого образованием  $\pi$ -связей накоплением отрицательных зарядов на атомах Cr; следующие стадии замещения  $NH_3$  на воду протекают с нормальной скоростью. И. Рысс

**7784. Реакция рения с цианидами железа. Лазарев А. П.**, Ж. общ. химии, 1956, 26, № 4, 965–968

Изучалось взаимодействие между  $KReO_4$  (I),  $K_4[Fe(CN)_6]$  (II) или  $K_3[Fe(CN)_6]$  и  $SnCl_2$  (III) в солянокислом р-ре; оптическая плотность р-ров измерялась в области 400–500 мμ. Рассчитан молярный коэфф. поглощения; найдено значение  $3 \cdot 10^3$ . Амилловый и бутиловый спирты извлекают из р-ра окрашенный комплекс. Катиониты СБС и сульфогель К в Н-форме не поглощают комплекса, анионит ТМ в ОН-форме поглощает. Изучена оптич. плотность р-ров по различным разрезам треугольной диаграммы I–II–III. Найден максимум при отношении I : II = 1 : 1 (при избытке III) и при отношении I : III = 1 : 1; на основании этих данных сделан вывод о 5-валентности Re в исследуемом комплексе. Автор приписывает комплексу ф-лу  $H_3[ReO_2(CN)_6]Fe$ . А. Бабко

**7785. Исследование реакции комплексобразования пирофосфат-иона с ионом трехвалентного железа в водной среде. Яковлева П. И.**, Тр. Воронежск. ун-та, 1956, 42, № 2, 63–64

Методами амперометрич. и визуального титрования, полярографии, методом и методом растворимости установлено, что в водн. р-рах, содержащих пирофосфат-ионы и  $Fe^{3+}$ , в интервале pH 6–9,6 существует комплексный анион  $Fe(H_2P_2O_7)^{3-}$  с константой нестойкости  $6,5 \cdot 10^{-23}$ . Е. Гринштейн

**7786. Комплексы трехвалентного железа с ароматическими о-оксикислотами. Чанли, Фигсон** (Fe (III) complexes of o-hydroxy aromatic acids. Chanley J. D., Feagson Edward), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 10, 2237–2241 (англ.).

Методом непрерывных изменений исследован состав комплексов  $Fe(3+)$  с 1-оксн-2-нафтойной (I), 2-оксн-1-нафтойной (II), 2-оксн-3-нафтойной (III) и салициловой (IV) к-тами при pH 1, 1,5 и 2 в 50%-ной воднометаноловой смеси. Во всех случаях образуются комплексы с отношением  $Fe(3+) : H_2A = 1 : 1$  ( $H_2A$  обозначает оксикислоту); максимумы поглощения  $\lambda_{(макс.)}$  комплексов с I, II, III и IV равны соответственно 630, 590, 600 и 540 мμ; молярные коэфф. экстинкции  $\epsilon$  при  $\lambda_{(макс.)}$  равны 1480, 1280, 2340 и 1590. Зависимость экстинкции от pH указывает на образование комплексов  $FeHA^{2+}$  и  $FeA^+$ , обладающих близкими  $\epsilon$ . Для части комплексов вычислены константы равновесия р-ций  $Fe^{3+} + H_2A \rightleftharpoons FeHA^{2+} + H^+$  ( $K_1$ ) и  $Fe^{3+} + H_2A \rightleftharpoons FeA^+ + 2H^+$  ( $K_2$ ) при 25° и ионной силе 0,2. Для комплексов  $Fe(3+)$  с I и II  $K_1$  равны 19,3 и 4,71, а  $K_2$  1,68 и 0,421; для комплексов с III и IV  $K_2$  почти одинаковы ( $0,86 \pm 0,05$ ). В том же р-рителе рК к-т I–IV равны 3,75, 3,82, 3,43 и 3,70. Между величинами  $\lg K_2$  и логарифмами констант скорости гидролиза соответствующих эфиров фосфорной к-ты отмечена линейная зависимость; по мнению авторов, это указывает на аналогично строения комплексов  $Fe(3+)$  и постулированных ранее (РЖХим, 1954, 49694) циклич. переходных состояний и сходного влияния стерич. факторов. И. Рысс

**7787. Исследование реакций комплексобразования ионов двухвалентного железа с ионами лимонной кислоты. Тихонов А. С., Тищенко Г. В.**, Тр. Воронежск. ун-та, 1956, 42, № 2, 69–70

Методом потенциометрич. титрования со стекляным электродом в атмосфере  $H_2$  р-ров  $FeSO_4$  и  $H_2C_6H_5O_7$  р-ром КОН определен состав образующихся комплексов. Установлено, что при pH > 7 образуется комплекс состава  $Fe(OH)C_6H_5O_7^{3-}$  с константой нестойкости  $\sim 10^{-21}$ ; предположено существование при pH  $\sim 7$  комплексного иона  $FeC_6H_5O_7^-$ . Д. Трифонов



7788. Нитрозильные соединения железа и кобальта с арилфосфитами, триарилфосфином, триариларсенином и триарилетибинном. Малатеста, Ара-  
нео (Composti nitrosilici di ferro e cobalto con i fosfiti arilici, le triaril-fosfine, le triaril-arsine e le triaril-etibine. Malatesta L., Aràneo A.), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1956, 20, № 3, 365 — 366 (итал.)

Синтезированы следующие кристаллич. соединения (в скобках приведены цвет кристаллов и т. пл.):  $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})$  [ $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ]<sub>2</sub> (красный, 130°),  $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})$  [ $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ ]<sub>2</sub> (желтый, 86°),  $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_2$  [ $\text{As}(\text{n-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$ ] (красный, ~135°),  $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_2$  [ $\text{As}(\text{n-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ ] (красный, ~125°),  $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_2$  [ $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ] (красный, ~100°),  $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_2$  [ $\text{Sb}(\text{n-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ ] (красный, ~135°),  $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})$  [ $\text{Sb}(\text{n-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$ ] (красный, ~150°),  $\text{Fe}(\text{NO})_2$  [ $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ]<sub>2</sub> (коричневый, 194°) и  $\text{Fe}(\text{NO})_2$  [ $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ ]<sub>2</sub> (оранжевый, ~68°). Все комплексы мономерны, диамагнитны, устойчивы на воздухе и растворимы в полярных органич. р-рителях и в бензоле. Б. Каплан

7789. Комплексные соединения трехвалентного кобальта. Часть I. Дипиридино-бис-(бигуанидиний)-кобальтигидроксид и его соли. Гхош, Гупта (Complex compounds of cobalt III. Part I. Dipyridino-cobaltic bis-biguanidinium hydroxide and its salts. Ghosh S. P., Gupta J. N.), J. Indian Chem. Soc., 1956, 33, №3, 193—196 (англ.)

Описано получение комплексов  $\text{Co}(3+)$ , содержащих во внутренней сфере бигуанидиний (Big) и пиридин (Py). Смесь бис-(бигуанидиний)-кобальта с Py окисляется пропусканием воздуха. Из красного р-ра при охлаждении льдом выделяются темно-фиолетовые кристаллы  $[\text{CoPy}_2(\text{Big})_2](\text{OH})_3$  (I). Из р-ра I, нейтрализованного  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HNO}_3$ , выделяются красные кристаллы  $[\text{CoPy}_2(\text{Big})_2](\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  или темно-фиолетовые кристаллы безводн. нитрата. Получены также йодид, монохлоридбромид и оксалат. При частичной нейтр-ции I, разб.  $\text{HCl}$  до pH 8—9, выпадает фиолетовый осадок  $[\text{CoPy}_2(\text{Big})_2](\text{OH})_2\text{Cl} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Комплекс  $[\text{CoPy}_2(\text{Big})_2]^{3+}$  более устойчив и не гидролизует, так легко, как диамминовое соединение (Ray, Ghosh, J. Indian Chem. Soc., 1942, 19, 1). Тиосульфат красного цвета  $[\text{CoPy}_2(\text{Big})_2](\text{S}_2\text{O}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в присутствии следов  $\text{CH}_3\text{COOH}$  или избытка  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  переходит в нерастворимый 2-ядерный неэлектролит зеленого цвета  $[\text{Co}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3(\text{Big})_4]$ . При нагревании р-ра  $[\text{CoPy}_2(\text{Big})_2](\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  при 60° в присутствии небольшого кол-ва  $\text{H}_2\text{SO}_4$  красный цвет р-ра постепенно изменяется до фиолетового и выделяется Py. После окончания выделения Py и охлаждения р-ра выделяются темно-фиолетовые кристаллы  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{Big})_2](\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (II). Авторы приписывают I транс-конфигурацию. В присутствии ионов  $\text{H}^+$  транс-форма переходит в цис-, из которой затем образуется II. А. Бабков

7790. О реакции формоксима с солями никеля. Сакко, Френи (Sulla reazione tra formossima e sali di nichel. Sacco Adriano, Freni Maria), Gazz. chim. ital., 1956, 86, № 1-3, 199 — 200 (итал.)

Авторы считают, что  $[(\text{CH}_2\text{NO})_6\text{Ni}]\text{Na}_3$  (Hofmann K. A., Erhardt U., Ber. dtsh. Chem. Ges., 1913, 46, 1457) должен легко окисляться на воздухе в соединение, содержащее  $\text{Ni}(4+)$ . Для проверки этого предположения изучена р-ция между формоксимом и ацетатом Ni в щел. среде. В результате р-ции образовался осадок  $[(\text{CH}_2\text{NO})_6\text{Ni}]\text{Na}_2$  (I), т. пл. 230°. Диамагнетизм I ( $\chi_m = -101,5 \cdot 10^{-6}$ ) указывает на октаэдрич. структуру комплекса. I не растворим в органич. р-рителях, хорошо растворим в воде и устойчив в нейтр. и щел. среде.

С. Самойлов

7791. Комплексные соединения платины с ацетиленовыми производными. Буховец С. В., Молодова К. А., Уч. зап. Ленингр. пед. ин-та, 1955, 3, 186—190

Взаимодействие  $\text{K}[(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2)\text{Cl}_2\text{Pt}]$  (I) с  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  протекает с вытеснением ацетиленового гликоля из внутренней сферы. Это показывает, что ацетиленовая связь сохраняется при внедрении ацетиленового адденда в комплекс. При взаимодействии I с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  в воде среде образуется  $[(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2)\text{C}_6\text{H}_5\text{NCl}_2\text{Pt}]$ ; в среде ацетона происходит вытеснение гликоля из комплекса.  $\text{KNO}_3$  в избытке дает с I  $\text{K}_2[(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$ ; при действии 1 моля  $\text{KNO}_3$  на I образуется, видимо,  $\text{K}[(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2)\text{NO}_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$ . С  $\text{NH}_3$  образуется  $[\text{PtCl}_2\text{NH}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2)]$  и затем  $[\text{PtNH}_3\text{ClNH}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2)]\text{Cl}$ . Из всех этих р-ций следует, что ацетиленовый гликоль наряду с повышенным транс-влиянием обладает меньшей координационной прочностью по сравнению с  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ , нитрогруппой и большей по сравнению с  $\text{NH}_3$ . Синтезированы соединения, содержащие во внутренней сфере комплекса адденд с двумя ацетиленовыми связями — тетраметилгексадиндиол, дифенилбутадиен и дифенилпентадиен, напр.  $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{X})_2\text{PtCl}_2]$ , где  $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})$ . Таким образом, при наличии 2 тройных связей не происходит замыкания цикла с 1 центральным атомом, даже если 2 двойные связи находятся в изолированном положении. Данные гидрирования комплексных соединений Pt с диацетиленовыми 2-замещенными производными и р-ция взаимодействия их с  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  свидетельствуют о сохранении тройных связей диацетиленового адденда при внедрении его в комплекс. Предполагается, что координация ацетиленовых производных происходит за счет смещения электронов тройной связи к атому Pt.

А. Аблоу

7792. Хлоридные комплексы трехвалентных плутония, амерция и курья. Уорд, Уэлш (The chloride complexes of trivalent plutonium, americium and curium. Ward M., Welch G. A., J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, 2, № 5-6, 395—402 (англ.)

С применением метода ионного обмена, представляющего собой некоторое усовершенствование описанного ранее (Schubert J., J. Phys. Colloid Chem., 1948, 52, 340; Schubert J. и др., J. Biol. Chem., 1950, 185, 387), исследовано образование хлоридных комплексов  $\text{Pu}(3+)$ ,  $\text{Am}(3+)$  и  $\text{Cm}(3+)$ . Установлено образование комплексов  $\text{MCl}^{2+}$ , а при конц-ии  $\text{Cl}^-$  выше 1 M, и  $\text{MCl}_3^+$ , где M—Pu, Am или Cm. Приведенные  $\mu=0$  значения констант диссоциации для р-ций  $\text{MCl}^{2+} + \text{M}^{3+} + \text{Cl}^-$  идентичны для всех трех M и составляют ~0,068. В конц.  $\text{HCl}$  (12,6 M) образуются комплексные анионы, устойчивость которых падает в ряду  $\text{Pu} \gg \text{Am} > \text{Cm}$ . По мнению авторов, это вызвано тем, что для Pu наиболее возможно участие 5f-электронов в образовании гибридных связей, тогда как у Am и Cm эти электроны экранированы в большей степени. И. Рысс

7793. Комплексы металлов с полиаминами. XI. Комплексы с цис- и транс-1,2-диаминоциклогексаном. Шварценбах, Баур (Metallkomplexe mit Polyaminen XI: Mit cis- und trans-1,2-Diaminocyclohexan. Schwarzenbach G., Baur R.), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 3, 722—728 (нем.; рез. англ.)

Из результатов потенциометрич. титрования при 20° и ионной силе  $\mu = 0,1$  вычислены логарифмы ступенчатых констант образования (K) ряда комплексов с цис-1,2-диаминоциклогексаном (А) и транс-1,2-диаминоциклогексаном (Б). Значения  $\lg K$  для  $\text{HA}^+$  и  $\text{H}_2\text{A}^{2+}$   $9,99 \pm 0,02$  и  $6,41 \pm 0,01$ ; для  $\text{CoA}^{2+}$ ,  $\text{CoA}_2^{3+}$  и  $\text{CoA}_3^{4+}$   $5,79 \pm 0,07$ ,  $4,55 \pm 0,05$  и  $2,84 \pm 0,2$ ; для  $\text{NiA}^{2+}$ ,

$\text{NiA}_2^{2+}$  и  $\text{NiA}_3^{2+}$   $7,41 \pm 0,06$ ,  $6,13 \pm 0,09$  и  $2,94 \pm 0,09$ ; для  $\text{CuA}^{2+}$  и  $\text{CuA}_2^{2+}$   $10,87 \pm 0,09$  и  $9,67 \pm 0,05$ ; для  $\text{ZnA}^{2+}$  и  $\text{ZnA}_2^{2+}$   $6,08 \pm 0,05$  и  $5,49 \pm 0,07$ ; для  $\text{CdA}^{2+}$  и  $5,78 \pm 0,05$  и  $4,71 \pm 0,05$ . Для р-ций  $\text{ZnA}_2^{2+} + \text{OH}^- = \text{ZnA}_2\text{OH}^+$  и  $\text{ZnA}_2\text{OH}^+ + \text{OH}^- = \text{ZnA}_2(\text{OH})_2$   $\lg K$   $3,4 \pm 0,1$  и  $2,5 \pm 0,1$ ; для р-ций  $\text{CdA}_2^{2+} + \text{OH}^- = \text{CdA}_2\text{OH}^+$   $\lg K$   $3,1 \pm 0,1$ . Для образования  $\text{HB}^+$  и  $\text{HB}_2^{2+}$   $\lg K$   $9,89 \pm 0,02$  и  $6,72 \pm 0,01$ ; для  $\text{CoB}^{2+}$ ,  $\text{CoB}_2^{2+}$  и  $\text{CoB}_3^{2+}$   $6,37 \pm 0,05$ ,  $5,37 \pm 0,05$  и  $3,48 \pm 0,06$ ; для  $\text{NiB}^{2+}$ ,  $\text{NiB}_2^{2+}$  и  $\text{NiB}_3^{2+}$   $7,99 \pm 0,06$ ,  $6,99 \pm 0,06$  и  $5,09 \pm 0,08$ ; для  $\text{CuB}^{2+}$  и  $\text{CuB}_2^{2+}$   $11,13 \pm 0,05$  и  $9,80 \pm 0,05$ ; для  $\text{ZnB}^{2+}$  и  $\text{ZnB}_2^{2+}$   $6,37 \pm 0,05$  и  $5,61 \pm 0,05$ ; для  $\text{CdB}^{2+}$  и  $\text{CdB}_2^{2+}$   $5,80 \pm 0,05$  и  $4,71 \pm 0,05$ ; для аналогичных указанным выше р-циям с А — р-ций образования  $\text{ZnB}_2\text{OH}^+$ ,  $\text{ZnB}_2(\text{OH})_2$  и  $\text{CdB}_2\text{OH}^+$   $\lg K$   $3,1 \pm 0,1$ ,  $2,6 \pm 0,1$  и  $2,6 \pm 0,2$ . Комплексы А и Б мало отличаются по прочности от аналогичных комплексов этилендиамина.  $\text{H}_2\text{A}^{2+}$  прочнее  $\text{H}_2\text{B}^{2+}$  вследствие экранирования зарядов. Комплексы металлов с Б несколько прочнее комплексов с А, так как в последнем случае менее благоприятны геометрич. условия. Комплексы Со и Ni с А несколько менее прочны, чем с Еп. Более резкое уменьшение прочности комплексов при переходе от  $\text{NiA}_2^{2+}$  к  $\text{NiA}_3^{2+}$ , чем от  $\text{NiB}_2^{2+}$  к  $\text{NiB}_3^{2+}$ , объяснено наличием пространственных затруднений для  $\text{NiA}_3^{2+}$ ; отсутствие аналогичного эффекта для  $\text{CoA}_3^{2+}$  объяснено авторами меньшей надежностью измерений, обусловленной окислением Со. Часть X, РЖХим, 1955, 13798. И. Рысс

**7794. Константы образования комплексов ионов металлов с полиаминами.** Хэрс, Фернелиус, Дуглас (Equilibrium constants for the formation of complexes between metal ions and polyamines. Hares George B., Fernelius W. Conrad, Douglas Bodie E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 9, 1816—1818 (англ.)

Для сравнения относительной устойчивости комплексных ионов, содержащих циклы с более чем пятью членами, методом Бьеррума изучены комплексы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  с рядом полиаминов. Определены константы образования К для комплексов с 3,3'-диаминодипропиламином (I), 1,3-пропандиамином (II), 2,2-диметил-1,3-пропандиамином (III), β-амино-этилморфолином (IV) и гистамином (V). Найдены также значения констант кислотной диссоциации I—V при  $\text{pH}$  0, 30 и 50°. Для комплексов I с  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$   $\lg K_1$  при 0° равны 15,75, 10,25 и 7,51; при 30° 14,25, 9,09 и 6,63; при 50° 13,66, 8,88 и 6,36; величины  $-\Delta F$  соответственно равны 19,7, 12,6 и 9,2 ккал/мол.;  $-\Delta H$  16,10 и 9 ккал/мол.;  $\Delta S$  12,9 и 1 энтр. ед. ( $\Delta F$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  здесь и далее при 30°). Для комплексов II с  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$   $\lg K_1$  при 0° 10,74, 7,00; 30° 9,62, —;  $-\Delta F$  13,3, —;  $-\Delta H$  14;  $\Delta S$  —3;  $\lg K_2$  0° 8,05, 4,92; 30° 7,00, —;  $-\Delta F$  9,7;  $-\Delta H$  13;  $\Delta S$  —12. Для комплексов III с  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$   $\lg K_1$  при 0° 10,95, 7,22, 5,41 и 5,58; 30° 9,94, 6,59, 4,88 и 5,21; 50° 9,41, 6,23, 4,38, —;  $-\Delta F$  13,8, 9,1, 6,8 и 7;  $-\Delta H$  12, 8, 7 и 5;  $\Delta S$  +7, 3, 0, 8;  $\lg K_2$  при 0° 8,25, 4,99, 3,52 и 5,58; 30° 7,45, 4,41, 3,07 и 5,20; 50° 6,86, 4,15, —, —;  $-\Delta F$  10,3, 6,0, 4,2, 7;  $-\Delta H$  12, 7, 6, 5;  $\Delta S$  —7, —3, —6, 8. Для комплексов IV с  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  при 30°  $\lg K_1$  6,60 и 3,78,  $\lg K_2$  3,96, —. Для комплексов V с  $\text{Cu}^{2+}$  при 30°  $\lg K_1$  9,60;  $\lg K_2$  6,49. Для комплексов V с  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$   $\lg K_1$  30° 6,87 и 5,34; 50° 6,50 и 5,10;  $-\Delta F$  9,5 и 7,4;  $-\Delta H$  8 и 5,  $\Delta S$  5 и 8;  $\lg K_2$  30° 4,96 и 3,75, 50° 4,78 и 3,32;  $-\Delta F$

6,9 и 5,2;  $-\Delta H$  4 и 10,  $\Delta S$  10 и —16;  $\lg K_3$  30° 3,08 и 1,88; 50° 2,83 и 1,56;  $-\Delta F$  4,3 и 2,6;  $-\Delta H$  6 и 7;  $\Delta S$  —6 и —15. Средние ошибки в  $\Delta F$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  равны соответственно 0,2,  $\pm 2$  и  $\pm 7$ . Сопоставление данных для комплексов II и этилендиамина указывает на уменьшение прочности комплексов при переходе от 5-к 6-членным циклам; тот же вывод сделан из сравнения комплексов триденатных аминов (I и 2,2-диаминодиэтиламина). В обоих случаях 6-членные циклов меньшим оказывается и координационное число. Еще менее устойчивы комплексы с 7-членным циклами (напр., 1,4-бутандиамина или γ-аминопропилморфолина) — эти полиамины вызывают осаждение металлов. Комплексы III устойчивее комплексов II, но замещение в аминогруппе уменьшает устойчивость комплексов; исключением являются комплексы V. И. Рысс

**7795. О соединениях  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ .** Шульц (Über die Verbindungen  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ . Schulz Ingeborg, Z. anorg. und allgem. Chem., 1956, 284, № 1-3, 31—35 (нем.))

При нагревании расплава  $\text{WO}_3 + \text{NaPO}_3$  с отношением компонентов от 1 : 1 до 1 : 5 до 500—650° и при последующем кипячении охлажденных проб с водой образуются белые или бледно-желтые кристаллы  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  (I). Чем ближе отношение компонентов в расплаве к 1 : 1, тем большее кол-во кристаллов I образуется при такой обработке. I плохо растворяется в воде и р-ре целочей, но разлагается при кипячении с конц. к-тами. Аналогичное I соединение Мо получено нагреванием эквимольной смеси  $\text{MoO}_3 + \text{NaPO}_3$  до 550°. Выделяющиеся кристаллы  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  (II) изоморфны I, но, в отличие от I, растворимы в теплой воде. Автор рассматривает I как натрий-вольфрамил-, а II как натрий-молибденил-ортофосфаты. Аналогичные соединения с другими отношениями компонентов выделить не удалось.

Н. Полянский

**7796. О соединениях оксидата берилля с пиридином и диоксаном.** Новоселова А. В., Симанов Ю. П., Семенов К. Н., Красовская Н. Н., Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 4, 696—702

Растворением оксидата Ве (I) в диоксане (II) получают  $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3$  (III); изучены свойства III и описанного ранее (Steinmetz H., Z. anorg. und allgem. Chem., 1907, 54, 217)  $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (IV). III и IV легко растворяются в воде, по-видимому, с разложением: после испарения р-ра в вакууме выделяется  $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В  $\text{CHCl}_3$ , эфире и  $\text{CS}_2$  III и IV не растворимы, растворимость в спиртах понижается при переходе от низших к высшим, ацетоном III и IV разлагаются. Плотность III и IV соответственно 1,24 и 1,23. Возможна обратимая р-ция  $\text{IV} + \text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3 \rightleftharpoons \text{III} + 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , причем вначале удаляются две молекулы пиридина (V), а затем третья замещается молекулой II. Рентгенофазовый анализ дает для III и IV решетки, близкие к тетрагональным с параметрами соответственно  $a$  16,3 и 16,1 и  $b$  15,1 и 13,8 кХ. С помощью весов для непрерывного взвешивания изучено термич. разложение III и IV. Потери II и V деления при 50—90°, затем резко возрастает. В IV две молекулы V связаны значительно слабее, чем третья. По мнению авторов, IV и продукты его термич. распада, содержащие от 3 до 1 молекулы V на 1 молекулу I, можно рассматривать как фазу переменного состава, твердый р-р внедрения V в решетку нестойкого соединения  $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , аналогичного по строению и свойствам диоксанату. Под действием полярных молекул V и II симметричная молекула I деформируется, нарушается полная экранировка атомов Ве кислотными остатками, в результате исчезают свойства, ха-

рактерные для I, и появляется растворимость в воде.

И. Слоним

7797. Об оксиацетате бериллия. Сообщение 2. О некоторых свойствах соединения оксиацетата бериллия с пиридином. Новоселова А. В., Семенов К. П., Красовская Н. Н., Сианов Ю. П., Вестн. Моск. ун-та, 1956, № 3, 87—93

Синтезирован и исследован оксиформат бериллия  $\text{Be}_4\text{O}(\text{HCOO})_6$  (I), изучено образование и свойства соединений I, оксиацетата  $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$  (II) и оксипропionato  $\text{Be}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_6$  (III) с пиридином (IV) и диоксаном (V). I получен обработкой гидроокиси или основного карбоната Be муравьиной к-той с последующим разложением получающегося нормального формата Be в вакууме при 250—260°. При 250° выход чистого I 92%, при повышении т-ры до 350° выход I падает до 70—75% и продукт загрязняется из-за пиролиза. При термич. анализе I не обнаружено превращений, сопровождающихся тепловыми эффектами. Рентгенографически показана изоструктурность I с моноклинной высокотемпературной модификацией II; параметры решетки II:  $a$  11,61 ± 0,03,  $b$  7,79 ± 0,03,  $c$  14,19 ± 0,03 Å,  $\rho$  1,645,  $n$  4,01. Растворимость I в IV не превышает 0,5—0,6% и соединение I с IV не образуется. Соединение II с IV состава 1 : 3 (VI) медленно термич. разлагается при комнатной т-ре; при 108—110° скорость потери IV максимальна. 1-я и 2-я молекулы IV удаляются быстро, а 3-я — в 3—4 раза медленнее. При полном удалении IV происходит частичное разложение II. Рентгенофазовый анализ VI и продуктов его термич. распада показывает, что VI можно рассматривать как твердый p-p IV в II.  $\beta$ -пикноли из-за стерич. препятствий не образует соединения с II. При растворении I, II и III в V образуется осадок общей ф-лы  $\text{Be}_4\text{O}(\text{RCOO})_6 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ . Диоксанаты оксисолей Be — легкие мелкокристаллич. порошки белого цвета, не растворимые в органич. р-рителях и растворимые с разложением в воде; при длительном перемешивании с  $\text{CHCl}_3$ , ацетоном,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и эфиром разрушаются с образованием оксисолей. Растворимость диоксанатов I—III в V растет с увеличением мол. веса. Соединение II с V (1 : 1) устойчиво в присутствии жидкой фазы при 20—85°. На воздухе диоксанат I—III постепенно термич. разлагается; при нагревании потери молекулы V сопровождаются отщеплением части кислотных остатков, затем начинается возгонка и при 300° остается  $\text{BeO}$ . Соединения I—III с V и продукты их термич. распада можно рассматривать как 1 фазу переменного состава, их порошковые диаграммы практически не отличаются от порошковых I—III. Метилдиоксан не соединяется с II и III. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 13468.

И. Слоним

7798. Действие света на водные растворы *цис*-тетрахлоридипиридиноидридата и -родната. Деленин (Action de la lumière sur les solutions aqueuses des dérivés dipyridinés-cis tétrachlorés de l'iridium et du rhodium. Delépine Marcel), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 1, 27—30 (франц.)

Подобно описанному ранее (РЖХим, 1956, 12656) превращению *транс*- $\text{K}[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_4]$ , облучение водн. р-ра *цис*- $\text{K}[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_4]$  (I) приводит к образованию  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2]$ , изомерного образующемуся при нагревании I. В темноте I не претерпевает заметных изменений в течение 20 лет.  $\text{K}[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_4]$  претерпевает аналогичное превращение. В темноте это превращение происходит за 8 месяцев.

Д. Кнорре

7799. Простой и быстрый метод определения констант устойчивости внутримолекулярных соединений металлов. Шмид, Рейлли (A simple, rapid method for determination of metal chelate stability constants. Schmid R. W., Reilly Char-

les N.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 12, 2910—2911 (англ.)

Из ур-ния Нерста и выражений для констант равновесия выведено, что если ион металла  $\text{M}^{v+}$  и  $\text{Hg}^{2+}$  образуют комплексы состава 1:1 с аддендом  $\text{H}_n\text{Z}$ , то потенциал Hg-электрода (E) в p-ре, содержащем постоянные конц-ии комплексов  $\text{MZ}^{(v-n)+}$  и  $\text{HgZ}^{(2-n)+}$ , является функцией конц-ии M. Для разных M величина E линейно зависит от логарифма константы устойчивости  $\text{MZ}^{(v-n)+}$  ( $K_{\text{MZ}}$ ) и, в определенной области pH, не зависит от pH. Необходимая для расчетов  $K_{\text{MZ}}$  величина  $K_{\text{HgZ}}$  может быть вычислена из измерений E в p-ре, содержащем комплекс  $\text{HgZ}$  и избыток  $\text{H}_n\text{Z}$  при различных pH, и констант кислотной диссоциации  $\text{H}_n\text{Z}$ . Определенные этим методом значения констант устойчивости комплексов Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Cd, Zn и Hg с этилендиаминтетрауксусной к-той хорошо сходятся с литературными данными.

И. Рысс

7800. Графические методы определения констант равновесия. I. Системы одноядерных комплексов. Россотти, Россотти (Graphical methods for determining equilibrium constants. I. Systems of mononuclear complexes. Rossotti F. J. C., Rossotti H. S.), Acta chem. scand., 1955, 9, № 7, 1166—1176 (англ.)

Предложен график. метод расчета ступенчатых констант устойчивости (K) комплексных соединений по числу аддендов, соединенных с центральным атомом, и по содержанию свободного адденда в p-ре. Метод в особенности пригоден для систем, в которых сосуществуют более чем 2 комплекса. Критически обсуждены другие методы расчета K. Проведенный разными способами расчет K комплексов в системе Cd — CN и сравнение с эксперим. данными показывают, что предложенный метод дает более точные результаты.

О. Калашников

7801. Замечания к теории ступенчато-обратимых реакций по Бьерруму. Вормсер (Remarques sur la théorie des réactions réversibles par degrés de J. Bjerrum. Wormser Yvette, m-lle), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 3, 387—392 (франц.)

Критическое обсуждение метода «функций образования» Бьерруме.

В. Штерн

7802. К вопросу о ступенчатом комплексообразовании. Яцимирский К. Б., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 7, 2083—2084

Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1956, 19015.

В. Штерн

7803. Еще раз к вопросу о полиграфическом определении состава и устойчивости комплексных ионов в растворе при ступенчатом комплексообразовании. Турьян Я. И., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 7, 2084—2086

Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1956, 19015.

В. Штерн

7804. Осаждение гидроокиси алюминия из алюминатных растворов в присутствии некоторых высших спиртов и крахмала. Ивекович, Врбашки, Павлович (The precipitation of alumina hydrate from aluminate solutions in the presence of some higher alcohols and starch. Iveković H., Vrbasčki T., Pavlović D.), Croat. chem. acta, 1956, 28, № 2, 101—105 (англ.; рез. сербо-хорв.)

Изучено влияние высших спиртов и крахмала на скорость осаждения  $\text{Al}(\text{OH})_3$  из неустойчивых p-ров алюмината Na при 30° и изменение электропроводности при осаждении. Изопропиловый, n-бутиловый и изовалериановый спирты, глицерин, глюкоза и крахмал замедляют образование осадка. При конц-ии глицерина



0,182 M и при конц-ии глюкозы или крахмала 6,7 г/л р-р алюмината полностью стабилизируется и осаждение не наблюдается даже через 600 час. Гликоль несколько ускоряет образование осадка  $Al(OH)_3$ . Формы кривых осаждения указывают на наличие автокаталитич. процесса. И. Слоним

**7805. Химические реакции белого и серого олова.** Гела (Chemical reactions with white and gray tin. Gela Theodore), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 5, 1009—1011 (англ.)

Рентгенографическим методом и качеств. анализом изучены продукты, получающиеся при растворении двух полиморфных модификаций Sn в 37%-ной HCl при  $-17^\circ$  в течение недели и последующей кристаллизации при  $20^\circ$ . Низкотемпературная серая  $\alpha$ -форма Sn, обладающая полупроводниковыми свойствами, растворяется с образованием  $Sn^{4+}$  по р-ции  $\alpha-Sn + 4HCl \rightleftharpoons SnCl_4 + 2H_2$ ; в продуктах р-ции обнаруживается  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ . Металлич. высокотемпературная белая  $\beta$ -форма Sn дает при растворении в HCl ионы  $Sn^{2+}$  по р-ции  $\beta-Sn + 2HCl \rightleftharpoons SnCl_2 + H_2$ ; образуются кристаллы  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ . Так как изменение свободной энергии при переходе  $\beta-Sn$  в  $\alpha-Sn$  невелико, различие в хим. поведении объясняется не термодинамич. условиями, а различной конфигурацией валентных электронов в атомах серого и белого Sn. И. Слоним

**7806. Об окислении красного фосфора хлоратом калия.** Дешмукх, Венугопалан (A note on the oxidation of red phosphorus by potassium chlorate. Deshmukh G. S., Venugopal M.), J. Indian Chem. Soc., 1956, 33, № 5, 355—356 (англ.). Исследовано окисление красного фосфора  $KClO_3$  в р-рах, содержащих 1 н.  $H_2SO_4$ . Окисление протекает по ур-нию:  $6P + 5KClO_3 + 9H_2O \rightarrow 6H_3PO_4 + 5KCl$ . Полностью окисляются 90% фосфора.  $KMnO_4$  катализирует р-цию. В. Штерн

**7807. Реакция рвотного камня со щелочью.** Нанда, Пани (Reaction of tartar emetic with alkali. Nanda Ch. B., Pani S.), J. Indian Chem. Soc., 1955, 32, № 8, 525—528 (англ.)

Р-р NaOH количественно нейтрализует р-ром рвотного камня; образующийся при этом осадок гидратированного окисла Sb является, по мнению авторов, продуктом гидролиза антимоцилтарtrat-иона. Авторы считают, что в водн. р-ре содержатся  $[Sb(OH)_2(H_2O)_2]^+$  и  $[Sb(OH)_3 \cdot H_2O]$ . Н. Афонский

**7808. Реакция  $Fe(2+)$  с  $Tl(3+)$  при высоких концентрациях хлорида.** Дьюк, Борнонг (The  $Fe(II) - Tl(III)$  reaction at high chloride concentration. Duke Frederick R., Bornong Bernard), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 7, 1015—1016 (англ.)

Изучено влияние конц-ии ионов  $Cl^-$  на скорость р-ции  $Fe(2+) + Tl(3+)$ . Скорость р-ции при  $25^\circ$  определялась спектрофотометрически по поглощению хлоридного комплекса  $Fe(3+)$  при 430 мμ при конц-ях перхлоратов  $Fe(2+)$  0,095 M и  $Tl(3+)$  0,05 M,  $[Cl^-] = 0,2 - 2,0$  M,  $[H^+] = 2,50$  M и полной силе 3,30. Константа скорости р-ции  $k$  уменьшается в присутствии  $Cl^-$ , достигает минимума при  $[Cl^-] = 0,1 - 0,2$  M, а затем возрастает с  $[Cl^-]$ , достигая постоянного значения при  $[Cl^-] = 1,5 - 2$  M. Полученная зависимость  $k$  от  $[Cl^-]$  объяснена образованием комплексов  $Tl(2+) + Cl^-$ , несколько менее устойчивых, чем комплексы  $Tl(3+) + Cl^-$ . И. Слоним

**7809 К. Лабораторные работы по неорганической химии для промышленных техникумов.** Фараго, Пани др. (Szervetlen laboratoriumi gyakorlatok az ipari technikumok számára. 3. r. Farago Lajos, Papp Tibor, et al. Budapest, Műszaki Kiadó, 1956, 367 л., 6 ft.) (венг.)

**7810 Д. Три- и тетрагетерополиакислоты.** Кокорин А. И. Автореф. дисс. докт. хим. н., Ин-т геохимии и аналит. химии АН СССР, М., 1956

**7811 Д. Применение меченых атомов для изучения свойств и превращений комплексных соединений иридия.** Белоусов Е. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, Л., 1956

**7812 Д. Исследование взаимодействия между ураном (6) и ванадием (5) в растворе спектрофотометрическими методами.** Беляева Л. И. Автореф. дисс. канд. хим. н., ЛГУ, Л., 1956

См. также: Понятие хим. соед. 7039, 7040. Элементы и простые в-ва 7246, 7248, 7401, 8792, 8795, 8934, 8935. Строение и св-ва молекул и кристаллов 7212, 7254—7261, 7263, 7278, 7474. Комплексные соед. 7156, 7161, 7164, 7208, 7209, 7213, 7236, 7264, 7266, 7279—7281, 7528, 7691, 7692, 7695, 8462. Синтез неорг. соед. 8800, 8803. Уч. литерат. 7108. Др. вопр. 7837, 8370

## КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

Редакторы Г. Г. Воробьев, М. С. Янишина

**7813. Возраст вселенной.** Рясбек (Cosmic ages. Reasbeck P.), Sci. News, 1956, № 39, 7—25 (англ.)

По данным радиоактивного распада U, Th, Rb и K возраст наиболее древних пород и минералов Земли исчисляется в 2—3 млрд. лет. Возраст Земли как планеты равен 3,5—5 млрд. лет, каменных метеоритов 4,5 млрд. лет и железных метеоритов 200—300 млн. лет. Из величины скорости удаления Луны от Земли ( $\sim 13$  см в год) и расстояния между ними получено время возможного их соприкосновения в начале формирования, равное  $\sim 4$  млрд. лет. Продолжительность жизни Солнца и звезд может быть определена на основании величины энергии, выделяемой при углеродно-азотном цикле сгорания U, массы всего H и кол-ва излучаемой энергии. Для Солнца она составляет  $\sim 50$  млрд. лет, для новых и сверхновых звезд равна  $\sim 3$ —5 млрд. лет.

Возраст звездных скоплений не превышает 1—10 млрд. лет. Определение возраста Вселенной как целого автор провозводит, исходя из гипотезы расширяющейся Вселенной. Зная расстояния до галактик и скорость их удаления, вычисляют, что около 5 млрд. лет назад они были сконцентрированы в некотором центре.

И. Задорожный

**7814. Исчезнувшая природная радиоактивность: ее возможность и значение.** Коман (Extinct natural radioactivity: possibilities and potentialities. Kohman Truman P.), Ann. N. Y. Acad. Sci., 1956, 62, № 21, 505—542 (англ.)

Под исчезнувшим («вымершим») природным радиоизотопом ( $III\beta$ ) понимается изотоп,  $T_{1/2}$  которого слишком мал, чтобы к настоящему времени сохранилось обнаруживаемое его кол-во, но достаточно велико,

чтобы можно было обнаружить следы его существования и распада. Величина  $T_{1/2}$  ИПР должна лежать между  $3 \cdot 10^7$  и  $3 \cdot 10^8$  лет. Основным проявлением ИПР могло бы быть накопление в каком-либо минерале продуктов его распада в аномальной изотопной концентрации. Рассмотрены типы радиоактивных превращений, которые могут быть связаны с ИПР, и некоторые возможные конкретные ИПР. Обсуждается возможное значение ИПР как источников тепла в прошедшие эпохи и предполагаемый метод определения возраста минералов по кол-ву накопившихся продуктов распада ИПР.

В. Левин

7815. Наблюдение ионосферы во время солнечного затмения 20 июня 1955 года. Шаха, Рай, Датта, Митра (Ionospheric observations during the solar eclipse of June 20, 1955. Saha A. K., Ray S., Datta S., Mitra R. K.), Sci. and Culture, 1956, 21; № 8, 475—477 (англ.).

Определялась степень ионизации ионосферы во время солнечного затмения на полевой станции в районе Калькутты. Наблюдения регистрировались автоматич. аппаратурой с записью через каждые 2 мин. Контрольные наблюдения проводились в течение месяца до дня затмения. Во всех слоях ионосферы отмечалось падение ионизации в период затмения по сравнению с ее средним значением в обычные дни. В слое E она упала на 35% за 30 мин. до максимума затмения; в слое F1 — на 20% через 8 мин. после максимума; в слое F2 — на 31% (при этом падение началось за 1,5 часа до начала затмения и степень ионизации достигла обычной величины через 3,5 часа после затмения). Объяснить такое поведение пока не удалось.

И. Задорожный

7816. Определение абсолютного возраста в геологии с помощью радиоактивности. Жак (Určování absolutního stáří v geologii pomocí radioaktivity. Žák Lubor), Časop. mineral. geol., 1956, 1, № 1, 59—81 (чеш.).

М. Яншина

Обзор. Библ. 29 назв.

7817. О некоторых попытках теоретического выяснения геохимических процессов при помощи энергии решетки. Лейтвин, Дёрфель (Über einige Verfahren zur theoretischen Klärung geochemischer Prozesse, unter besonderer Berücksichtigung der Gitterenergie. Leutwein F., Doerffel K.), Geologie, 1956, 5, № 2, 65—100 (нем.).

В. Потапов

Обзор. Библ. 42 назв.

7818. Геохимические изыскания. Научно-исследовательская работа в Норвегии. Хельтсен (Geokjemisk prospektering. Erfaringer fra undersøkelsen i Norge. Heltzen A. M.), Tidsskr. kjemi, berg- ves. og metallurgi, 1956, 16, № 1, 19—21 (норв.).

Геохим. методом исследованы сфалерито-галенитовые месторождения в сев. Норвегии. Дитизоновым методом определяли содержание Pb в почве (в гумусовом слое и в случае возможности — в более глубоких горизонтах). Ясно выявились повышенные (аномальные) кол-ва Pb в районах сфалерито-галенитовых месторождений.

М. Тойкка

7819. Поиски урана в США. Мак-Келви (Search for uranium in the United States. McKelvey Vincent E.), Geol. Survey Bull., 1955, № 1030-A, 64 (англ.).

7820. Распространенность изотопов серы в сульфидных минералах. Калп, Олт, Фиш (Sulfur isotope abundances in sulfide minerals. Kulp J. L., Ault W. U., Feely N. W.), Econ. Geol., 1956, 51, № 2, 139—149 (англ.).

Измерены масс-спектральным методом отношения  $S^{32} : S^{34}$  в 80 образцах сульфидов гидротермального, магматич. и пегматитового происхождения. Получен-

ные значения варьируют в пределах от  $-2$  до  $+3,5\%$ . Распространенность изотопов S в пределах одного месторождения зависит не от минерала, а от т-ры и скорости отложения (до  $\pm 0,2\%$ ). Отношение  $S^{32} : S^{34}$  в метеоритах равно 22,21 и почти не меняется. В среднем для Земли оно будет, вероятно, таким же. В процессе окисления S на поверхности в сульфатах происходит накопление изотопа  $S^{34}$  за счет обеднения остаточных сульфидов. Действие бактерий также не способствует обогащению  $S^{32}$ . Таким образом, отношение  $S^{32} : S^{34}$  зависит от источника S. Сульфиды, вышедшие из глубинных слоев земной коры на ее поверхность, а также полученные восстановлением глубинных сульфатов, при высоких т-рах дают отношения, близкие к метеоритному.

И. Задорожный

7821. Распределение  $C^{14}$  в природе и определение возраста по радиоуглеродному методу. Рафтер (14C variations in nature and the effect on radiocarbon dating. Rafter T. A.), New Zealand J. Sci. and Technol., 1955, B37, № 1, 20—38 (англ.).

С помощью пропорционального счетчика, наполненного  $CO_2$ , определялось содержание  $C^{14}$  в воздухе, морской воде, современных морских раковинах, телах моллюсков и в костях, жирах и белках животных. Эталонном сравнении служила современная древесина. Одновременно в названных объектах производилось масс-спектрометрич. определение отношения  $C^{13} : C^{12}$ . Отмечено накопление  $C^{14}$  по сравнению с древесной (в %): в  $CO_2$  атмосферы на 2,72—4,70, морской воде 0,67—1,18, современных раковинах до 2,22, карбонатах в костях коровы 1,82, — в ущерб содержанию  $C^{14}$  в телах моллюсков и биологич. углероде костей коровы. У морских и сухопутных животных разность содержания  $C^{14}$  в карбонатах и биологич. углероде составляет  $3 \pm 1\%$ . Установлена тесная корреляция между отношением  $C^{14} : C^{13}$  и  $C^{13} : C^{12}$ , однако, второе отношение не может быть использовано для вывода первого в морских растениях и животных вследствие колебаний концентрации  $C^{14}$  в морской воде. Для определения возраста по радиоуглероду рекомендуется в качестве эталона брать в-во идентичного происхождения.

Г. Воробьев

7822. Средняя концентрация бериллия в земной коре. Курока (地殻におけるベリリウムの平均濃度. 黒田六郎), 日本化学雑誌. Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 6, 996—997 (япон.).

По данным автора, кларк Be в земной коре содержится в пределах  $1,6—3,3 \cdot 10^{-4}\%$ , т. е. значительно ниже данных, полученных Кларком и Вашингтоном ( $1 \cdot 10^{-3}$ ) и Ферсманом ( $3 \cdot 10^{-3}$ ), но значительно ближе к данным Санделла и Гольдшмидта ( $2 \cdot 10^{-4}$ ). О кларке Be в гранитах Японии  $[4,0 (\pm 0,8) \cdot 10^{-4}\%]$  см. РЖХим, 1956, 71446.

Л. Левин

7823. Пермодизация геологической истории кремнезема. Каледа Г. А., Вопр. минералогии осадоч. образований. Кн. 3-4. Львов, Львовск. ун-т, 1956, 277—291

Выделены 3 типа кремнистых формаций (Ф): 1) джеппитовая (железисто-кремнистая), 2) яшмовая (вулканогенно-кремнистая, геосинклинальная) и 3) опоквая (платформенная). Образование 1-й Ф происходило в докембрии и, может быть, в нижнем кембрии (первый период в истории кремнезема). Яшмовая Ф известна на протяжении всей геологич. истории Земли. Опоквая Ф приурочена к кайнозое. Для 1-го периода истории  $SiO_2$  характерно интенсивное и экстенсивное выветривание алюмосиликатов, обусловленное отсутствием на континентах значительного чехла осадочных пород, обилие  $CO_2$  в атмосфере и гидросфере; Fe и Si выносились в море и взаимно осаждали друг друга. Во 2-й Ф значительный вынос  $SiO_2$  был связан

с вулканич. явлениями и с жизнедеятельностью диатомей (опоковая Ф).

**7824.** Происхождение кремнезема в подстилающих слоях гипогенных рудных отложений. Шмитт (The origin of the silica of the bedrock hypogene ore deposits. Schmitt Harrison), Econ. Geol., 1954, 49, № 8, 877—890 (англ.).

Критически разбирая взгляды различных исследователей на проблему образования кремнезема в рудных отложениях (РО), а также учитывая собственные исследования, автор приходит к выводу, что кремнезем в большинстве РО образовался за счет изменения боковых пород. Многочисленные данные указывают на вынос  $H_2O$ ,  $CO_2$ , временами В и отложение кварца в стадии раннего бокового изменения пород; сульфидная стадия идет с выносом  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $CO_2$ , металлов, Cl, часто F, As и Sb после дробления и образования трещин в первоначально отложившихся кварцевых породах. Автор считает, что главные агенты, действующие при боковом изменении пород и отложении руд, сходны с вулканич. эманациями. Они характеризуются наличием перегретого пара,  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $Cl_2$ ,  $F_2$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$  и металлов.

**7825.** О таумасите из Среднего Тянь-Шаня. Пеманов М. И., Тр. Среднеаз. ун-та, 1956, вып. 82, 33—38

В безмянном полиметаллич. месторождении среди скарированных флогопитизированных известняков по контакту известняков верхнего девона и сениито-диоритов верхнего палеозоя обнаружен таумасит (I). I присутствует в виде самостоятельных прожилков и жилок и цементирует дробленый диоксидо-авгитовогранатовый скари. Происхождение I эпitherмальное. Ассоциирующие минералы: гранат, волластонит, диопсид-авгит, кальцит, везувиан, флогопит, керолит, тальк и кальцит. Произведены хим., спектральный и микроскопич. анализы минерала, определены простейшие физ. свойства и оптич. константы. Результаты хим. анализа (в %):  $SiO_2$  10,38, CaO 26,40,  $MgO$  0,47,  $SO_3$  12,55,  $CO_2$  7,33 (по разности),  $H_2O$  42,87. Ф-ла  $CaSiO_3 \cdot CaSO_4 \cdot CaCO_3 \cdot 15,2H_2O$ . Спектральный анализ в двух разностях минерала — белой и красной — обнаружил в разных сочетаниях Si, Al, Mg, Ca, Fe, Cu, Pb, Ti и As. Присутствие Mg и повышенное кол-во Si объясняются примесью керолита.

**7826.** Новые данные о таумасите из Средней Азии. Бадалов С. Т., Тр. Среднеаз. ун-та, 1956, вып. 82, 19—24

Приведены данные дифференциального термич. и рентгеновского анализов таумасита, описанного в предыдущей статье (см. предыд. реф.).

**7827.** Некоторые результаты спектрохимических исследований моравских минералов, горных пород и почв. Пелишек (Některé výsledky spektrálně-chemických výzkumů moravských nerostů, hornin a půd. Pelíšek Josef), Časop. mineral. a geol., 1956, 1, № 1, 31—34 (чеш.; рез. русс., нем.).

Краткое сообщение о результатах многочисленных спектральных анализов на Li, Rb, Cs, Ga, Sn, Ba, Sr, Be, Ge, Tl, W, Zr, V, Ta, Nb, Cr, Ni, Co, Zn, Cu, Ti, Ce, La, Sm, Y, Dy и Yb. Отмечено широкое распространение Ga в минералах и породах, богатых алюминием.

**7828.** Исследование фазового состава марганцовых руд у деревни Пожарево Софийского района. Алексеев (Исследване на фазовия състав на марганцовите руди при с. Пожарево, Софийско. Алексеев Елен), Изв. Геол. ин-т. Българ. АН, 1956, 4, 207—231 (болг.; рез. русс., франц.).

Произведены дифференциально-термич., рентгенографич., хим. и спектральные анализы 10 штучных проб руды из канав и скважин. Пределы хим. состава

(в%): Mn 12,20—57,29,  $SiO_2$  6,2—58,64, Fe 0,4—21,66,  $Al_2O_3$  0,10—1,47,  $TiO_2$  0,031—0,13, P 0,010—0,082, CaO 3,34—11,8,  $MgO$  0,57—3,00,  $CO_2$  0,2—11,9, Ba 0,01—4, влага 0,06—3,46. Спектральный анализ дополнительно открыл в различных сочетаниях Sb, Pb, Cu, Ni и V. Минералогич. состав руд в основном пирролит-псидомелановый, в меньших кол-вах присутствуют манганит, браунит, родохроит и  $\alpha$ -курнакит. На основании морфологич. изучения руд установлено 3 стадии изменения минералов: 1) манганит и другие низшие гидроокислы Mn (первичные руды), 2) псидомелан и  $\alpha$ -курнакит (промежуточные формы) и 3) пирролизит (высшая форма). Присутствие халькофильных элементов, по мнению автора, служит свидетельством гидротермального происхождения первичных руд.

**7829.** К вопросу о происхождении сидеритовых руд бакальского типа. Малахов А. Е., Тр. Горногеол. ин-та, Уральск. фил. АН СССР, 1955, вып. 26, 153—165

Первичные сидеритовые руды Бакала приурочены к двум горизонтам бакальской свиты верхнего протерозоя. Руды состоят в основном из сидерита (С) с примесью карбонатов Mg, Ca и Mn. Стратиграфич. контроль и пластообразный характер руд, многочисленные ритмичные чередования пластов С с доломитами и реже с магнезитами, кварцитами и аргиллитами, тонкослоистое внутреннее строение С и доломитов, а также другие признаки указывают на осадочное происхождение названных руд. Наличие магнезитовых слоев среди С свидетельствует о генетич. сходстве бакальских руд с осадочными саткинскими рудами и позволяет считать Бакал комплексным магнезито-сидеритовым месторождением. Приведено 11 хим. анализов С. См. также РЖХим, 1956, 35682.

**7830.** Новые данные о диабазах и серпентинитах Раховского кристаллического массива (Карпаты). Ткачук Л. Г., Гуржий Д. В., Кривин А. Л., Докл. АН СССР, 1955, 104, № 6, 912—915; An. Rom.-Sov. Ser. geol.-geogr., 1956, 10, № 3, 52—56 (рум.).

На основании изучения хим. и петрографич. состава и условий залегания диабазов и серпентинитов названного массива устанавливается, что диабазы и родственные им породы связаны с вулканич. деятельностью длительного этапа (от верхней юры к верхнему мелу), и различия в хим. составе объясняются тем, что дифференциация магматич. очага происходила в направлении увеличения  $SiO_2$ , уменьшения  $Al_2O_3$  и изменения отношения окислов  $FeO : MgO : CaO$  в пользу FeO и CaO. Приведены хим. анализы 1 серпентинита и 3 диабазов.

**7831.** Гидрохлорит из коры выветривания амфиболита юга Украинского кристаллического массива. Куковский Е. Г., Седлецкий И. Д., Докл. АН СССР, 1956, 108, № 4, 719—722

Химическим, термич., рентгеновским, микроскопич. и электронномикроскопич. методами изучен образец из зоны магнезиевого гидрохлорита мощностью до 2 м. Книзу зона связана постепенным переходом с материнской породой — амфиболитом; кверху гидрохлорит через монтмориллонит переходит в каолинит. Результаты хим. анализа (в%):  $SiO_2$  49,91;  $TiO_2$  1,15;  $Al_2O_3$  18,04;  $Fe_2O_3$  4,72; FeO 0,53;  $MnO$  0,02; CaO 1,65;  $MgO$  3,31;  $K_2O$  следы;  $Na_2O$  следы;  $H_2O^+$  7,71;  $H_2O^-$  13,18; сумма 99,72. В качестве примеси в гидрохлорите присутствует иллит.

**7832.** Петрография щелочных аффузивных пород Армянской ССР. Багдасарян Г. П., Изв. АН СССР, сер. геол., 1956, № 2, 25—36

Дана петрографич. и петрохим. характеристика названных пород по наблюдениям автора. Приведено





Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn, V, Zn, Zr, Li, Pb и Cs. Отмечено преобладание TR в щелочно-кварцевом сиените. Отношение  $\Sigma \text{Ce} > \Sigma \text{Y}$  постоянное. Г. Воробьев

7841. Передвижение солей в горных породах. Хагерман (Saltvandring i bergarter. Hagerman Fil. d r T o r), Tekn. tidskr., 1956, 86, № 13, 293—295 (швед.)

Испытывалось действие отдельных солевых р-ров на различные горные породы, применяемые в строительстве: граниты, известняки, мраморы, песчаники и сланцы. Конц-ии солевых р-ров были следующие (в г/л): NaCl 11,09,  $\text{MgSO}_4$  32,24,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  6,6. Определялась потеря веса соответствующей горной породы под действием различных солевых р-ров, действовавших от 0—2 до 310—340 дней. Приводится описание метода опыта, аппаратуры, кривые растворимости отдельных горных пород под влиянием солевых р-ров, фотографии изменения внешнего вида породы. А. Тойкка

7842. Применение спектрального анализа при геологических исследованиях. Новохатский И. П., Калинин С. К., Вестн. АН КазССР, 1956, № 5, 13—21

Рассмотрены области применения спектрального анализа при геолого-геохим. исследованиях в условиях Казахстана: 1) массовый полуколич. анализ руд, минералов и горных пород, 2) определение состава отдельных минералов, 3) поиски полезных ископаемых по ореолам и потокам рассеяния, 4) выделение и изучение петрохим. и металлогенч. провинций, 5) изучение состава природных вод. Г. Воробьев

7843. О некоторых методических ошибках в изучении химико-биологического осадкообразования и диатомеизма (Критический обзор). Страхов Н. М., Бюл. Моск. о-ва испыт. природы. Отд. геол., 1956, 31, № 2, 3—20

Критика схемы доломитообразования Г. И. Теодоровича (см. РЖХим, 1956, 28813). В. Потапов

7844. Геохимическая связь цинксоодержащего торфа с доломитомским доломитом Орлеана, штат Нью-Йорк. Каннон (Geochemical relations of zinc-bearing peat to the lockport dolomite Orleans County New York. Cannon Helen L.), Geol. Survey Bull., 1955, № 1000—D, IV, 119—181 (англ.)

7845. Механическая сортирующая деятельность моря как фактор морского рудонакопления. Шамрай И. А., Вopr. минералогии осадоч. образований. Кн. 3-4. Львов, Львовск. ун-т, 1956, 121—131

Формирование рудных месторождений с высокой конц-ией в-ва на сравнительно узких участках происходит в основном в результате гидродинамич. причин, т. е. донных перемещений осадочных масс и механич. сортирующей деятельности моря, в условиях резких структурных различий между терригенными и рудными массами в осадках водоемов. А. Попов

7846. Некоторые данные об известняках. Симэ (石灰岩について二、三の考察. 島誠), 科学研究所報告, Karaku kankodō kokoku. Repts. Sci. Res. Inst., 1956, 32, № 1-2, 12—17 (япон.)

В 118 пробах известняков Японии определено содержание основных хим. компонентов:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ , P и глинистого в-ва. Установлено, что состав известняков может колебаться в пределах одного пласта. В большинстве исследованных известняков кол-во  $\text{CaCO}_3$  составляет  $>95\%$ , за исключением нескольких случаев, когда содержание глины или  $\text{MgCO}_3$  достигает  $>25\%$ . Кол-во  $\text{P}_2\text{O}_5$  сильно колеблется (0,01—0,24%) даже в пределах одной каменоломни. Это вызвано различным содержанием P в раковинах окаменелостей, его перемещением в процессе образования известняков и зависимостью осаждения P от условий окружающей среды. Установлена связь между цветом известняка и его хим. составом. С потемнением известняка содержа-

ние  $\text{MgCO}_3$  и особенно  $\text{P}_2\text{O}_5$  увеличивается. В качестве хорошего коррелята рекомендуется Sr. Л. Лопин

7847. Об образовании натечных агрегатов из глин в фазе. Карякин Л. И., Кайнарский И. С., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1954, ч. 83, вып. 3, 242—245

При осуществлении технологич. процесса наблюдались новообразования в виде налета и натечных агрегатов на субстрате, состоящем из высокотемпературных минералов кремнезема, при взаимодействии кремнезема с C при  $1410^\circ$  в течение 24 час. в условиях воздействия пламенных газов. Газообразный  $\text{SiO}_2$  в присутствии над субстратом, окисляясь этими газами, образует кремнезем, который отлагается в виде пемпельерита. Последний, будучи неустойчивой фазой, расстекловывается, как обычно, в  $\beta$ -кристобалит с дальнейшей  $\alpha \rightarrow \beta$ -инверсией кристобалита. Сделан вывод о возможности нахождения натечных агрегатов пневматогенного происхождения и среди минералов. В. Глазов

7848. Геохимическая и седиментационная характеристика колубарских глин. Стангачилов, Павешич (Геохимическая и седиментационная характеристика колубарских глин. Стангачилов Д. И., Павешич Д. И., Геол. ан. Балкан. полуострова, 1955, 23, 147—162 (серб. рез. нем.)

На основании гранулометрич. анализа и технологич. испытаний воспроизводятся геохим. условия образования названных глин. Г. Воробьев

7849. Использование глин со слабым содержанием графита из рудников Ганахарпур, Колар, Музур. Матхур, Нараянан (Beneficiation of low grade graphitic clay from Ganacharapur Graphite Mines, Kolar, Mysore. Mathur G. P., Narayan P. I. A.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, A15, № 1, 33—35 (англ.)

7850. Греческие бокситы, их месторождения и минералогический состав. Вахт (Recké bauxity, jejich výskyt, stáří a minerální složení. Vachtl Josef), Věst. Ústřed. ústavu geol., 1956, 31, № 3, 105—114 (чеш.: рез. русс., англ.)

Установлено, что большая часть греческих бокситов относится к диаспоровому типу и меньшая — к бемитовому. Приведен хим. состав бокситов из 11 месторождений. Библ. 30 назв. Г. Воробьев

7851. Некоторые геохимические особенности нижнепалеозойских отложений бассейна среднего течения Вилы (ЯАССР). Арсеньев А. А., Нечаев Е. А., Докл. АН СССР, 1956, 108, № 6, 1109—1112

Произведено 99 спектральных анализов образцов пород по нормальному стратиграфич. разрезу, включающему 4 свиты: 1) устькутскую —  $S_1^1$  (доломиты, песчаные и глинистые доломиты, известняки, песчанисто-глинистые сланцы, песчаники и конгломераты), 2) криволицкую —  $S_2^{2-3}$  (доломиты, песчанисто-глинистые доломиты и песчанисто-известковистые доломиты), 3) меицкую —  $S_3^1 - S_2^1$  (известняки, доломитовые известняки и доломиты), 4) вилчанскую —  $S_4^1$  (мергели, глины, глинистые известняки и доломиты). Для всего разреза характерно повышенное содержание Pb и Ga, для отдельных свит: устькутской — Cr, Co, Ni, Ba и Sr, криволицкой — Y и Yb, меицкой — Sr, вилчанской — Y, Yb, La и Mo. Отмечено характерное распределение элементов в первую очередь по стратиграфич. признаку, а не литологич., что должно сыграть свою роль при дальнейшей корреляции разрезов. Г. Воробьев

7852. Бентонит из Нижнего Грабовца. Радзо (Bentonit od Nižného Hrabovca. Radzo Vondelín), Geol. práce SAV. Zprávy, 1955, № 4, 78—81 (словац.; рез. русск., нем.)

В районе селения Нижний Грабовец, к северо-востоку от г. Кошице (Восточная Словакия) в кровле лавитовых туфов обнаружена бентонитовая глина. Хим. состав (в%):  $\text{SiO}_2$  64,86,  $\text{TiO}_2$  0,22,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  13,92,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1,25,  $\text{MgO}$  1,47,  $\text{CaO}$  1,53,  $\text{MnO}$  следы,  $\text{P}_2\text{O}_5$  следы,  $\text{H}_2\text{O}^+$  5,58,  $\text{H}_2\text{O}^-$  8,43, сумма 97,26. По данным рентгенографич. и хроматографич. анализов глина состоит в основном из монтмориллонита и кристобалита.

Г. Воробьев

7853. Комплексные соединения металлов в почвах. Беквит (Metal complexes in soils. Beckwith R. S.), Austral. J. Agric. Res., 1955, 6, № 5, 685—698 (англ.)

Рассмотрен вопрос о существовании в почвах ионов некоторых металлов в виде комплексных соединений с органич. в-вом. При образовании таких комплексов может играть роль р-ция типа:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{N} + \text{H}_3\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot$

$\cdot\text{COO}^- \rightarrow \text{O}=\text{C}(\text{OCH}_2\text{NH}_2) \rightarrow \text{Cu} + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{H}^+$ . Проведены опыты по выделению Mn из почв при прибавлении р-ра  $\text{CuSO}_4$ . При встряхивании почв с 1 н. ацетатом аммония происходило выделение Mn в р-р; в присутствии ионов Cu это выделение значительно увеличилось, причем для каждой почвы имелось определенное соотношение между кол-вом выделенного Mn и поглощенной Cu. В этом процессе играет, по-видимому, наиболее важную роль р-ция замещения марганца медью в органич. комплексном соединении. В другой серии опытов выяснено, что в суспензиях почв, в присутствии постоянного кол-ва 0,1 н. KCl, при прибавлении р-ров солей Mn, Co, Ni и Cu, происходит значительное снижение величин pH. При этом действие «обменного» водорода на значения pH суспензий было исключено. Автор делает вывод, что уменьшение величин pH происходит от специфич. взаимодействия 2-валентных металлич. ионов с органич. в-вом почвы, причем наблюдалось, что прибавленные ионы металла выделяют эквивалентные кол-ва ионов N. Наиболее устойчивые комплексы должны, по-видимому, образовывать Fe и Al; имеются указания на то, что щел. земли также способны к образованию подобного рода соединений.

Л. Листова

7854. Почвенные минералы Золотого Берега. Гамилтон (Soil minerals of the Gold Coast. Hamilton R.), J. Soil Sci., 1955, 6, № 2, 312—318 (англ.)

Исследовался минералогич. состав почв сухой равнины саванн к востоку от Аккры. Для освобождения зерен минералов от обволакивающих их продуктов разрушения 25 г почвы промывали в течение 3 дней 7%-ным р-ром HCl. После отмывания дистилл. водой и просушивания минер. частицы пропускали через сито в 0,15 мм и тонкозернистую фракцию исследовали под микроскопом. Минералогич. состав исследованных почв по профилю довольно однообразен. Присутствие плагиоклаза, роговых обманок и других минералов, способных сравнительно легко выветриваться, характерно для молодых почв; преобладание кварца и других минералов остаточных типов — о зрелых или старых почвах (аллювиальные почвы). Наличие округлых зерен некоторых минералов говорит о происходившей транспортировке материала. Ярво окрашенные почвы бассейна Верхнего Тано — старые латеритные почвы, содержащие в основном минералы остаточных типов: кварц, магнетит, ильменит и т. д. В результате исследования сделан вывод о характере пород, из которых произошли изученные почвы. Составлены карты распределения минералов по районам.

Л. Листова

7855. Соотношение содержания марганца и меди в почве. Стенберг (Mangans og kobbers godskningsmaessige og kemiske forhold i jorden. Steenbjerg F.), Tidsskr. landøkon., 1955, № 6, 262—275 (дат.)

7856. К диагностике глинистых продуктов выветривания лентохлоритов. Бевзенко П. Е., Тр. Дальневост. политех. ин-та, 1954, вып. 43, 93—95

Микроскопическим, термич. и хим. методами изучены глинистые продукты выветривания некоторых сибирских лентохлорито-гематитовых руд осадочного происхождения. Хим. состав глинистого в-ва (в%):  $\text{SiO}_2$  46,27,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  38,84,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2,18,  $\text{CaO}$  0,47,  $\text{MgO}$  0,18,  $\text{H}_2\text{O}^+$  11,30,  $\text{H}_2\text{O}^-$  0,9, сумма 100,14;  $\text{TiO}_2$  и  $\text{MnO}$  отсутствуют. Полученные данные позволяют отнести его к минералам группы гидрослюд, близким по составу к каолиниту, но отличающимся от него повышенным двупреломлением и меньшим кол-вом воды. Сходный минерал был назван Россом и Керром мусковитоподобным каолинитом.

Г. Воробьев

7857. Брушит и перолитный ардеалит на остатках костей в г. Оломоуц. Секанина (Brushit a pravděpodobný ardealit na kosterních zbytcích v Olomouci. Sekanina Josef), Časop. mineral. a geol., 1956, 1, № 1, 50—53 (чеш.; рез. русск., нем.)

Описаны два редких фосфата — брушит  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и ардеалит  $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  — на разложившихся человеческих костях в монастыре Санта-Клара. Брушит встречается в виде налетов и агрегатов мелких (0,5 мм) кристаллов вытянутой листообразной формы. Это восьмое по счету открытие брушита на территории Чехословакии указывает на его сравнительную распространенность. Определены простейшие физ. и оптич. свойства и произведены качеств. хим. испытания названных минералов.

Г. Воробьев

7858. Основные принципы вещественно-петрографической классификации и терминологии гумусовых углей. Крылова Н. М., Вальц И. Э., Любер А. А., Гинзбург А. И., Тр. Лабор. геол. угля. АН СССР, 1956, вып. 6, 42—53

7859. Метаморфизм и окисление — основные факторы образования генетического ряда гумусовых углей. Забрамный Д. Т., Изв. АН УзССР, 1956, № 1, 59—69 (рез. узб.)

Ответ на критич. замечания к предыдущей работе автора (см. РЖХим, 1956, 51830).

Д. Коднер

7860. Новые методы петрографии углей (применительно к изучению углей Кузбасса). Аммосов И. И., Тр. Лабор. геол. угля. АН СССР, 1956, вып. 6, 18—30

7861. К вопросу о классификации ископаемых углей. Русанова О. Д., Тр. Лабор. геол. угля. АН СССР, 1956, вып. 6, 54—65

7862. Основные направления углетрографических исследований в СССР и за рубежом. Любер А. А., Тр. Лабор. геол. угля. АН СССР, 1956, вып. 6, 9—17

7863. О новой терминологии элементов исходного материала ископаемых углей. Вальц И. Э., Тр. Лабор. геол. угля. АН СССР, 1956, вып. 6, 31—41

7864. Первое Всесоюзное совещание по геотермическим исследованиям в СССР. Хитаров Н. И., Геохимия, 1956, № 2, 94—96

7865. Всесоюзное совещание по геохимическим методам поисков рудных месторождений. Красников В. И., Геохимия, 1956, № 3, 84—86

7866. Количество атмосферных осадков в Сайгоне, их физико-химический состав и хозяйственное значение. Вьялар-Гуду, Ришар (Etude pluviométrique, physico-chimique et économique des eaux de pluie à Saigon (1950—1954). Vialard-Goudou A., Richard C.), Argon. trop., 1956, 11, № 1, 74—92 (франц., рез. англ., исп.)



В 1952—1954 гг. на дождемерной станции в Ин-те Пастера были зарегистрированы соответственно следующие кол-ва осадков: 2136,8 2234,2 и 2428,3 мм. В каждой пробе дождевой воды определялись: pH,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ , перманганатная окисляемость в кислой среде,  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$ . Из полученных данных выведены среднemesячные, среднегодовые и средние за 3 года (в мг на 1 л дождевой воды):  $\text{Cl}^-$  0,31;  $\text{NO}_3^-$  0,49 (в пересчете на N 0,114);  $\text{NO}_2^-$  0,035 (в пересчете на N 0,010),  $\text{NH}_4^+$  0,44 (в пересчете на N 0,37); всего неорганич. N 0,494; pH 5,8—6. Окисляемость колебалась от 1,15 до 3,60 мг  $\text{O}_2$ . В течение года наблюдаются значительные изменения содержания азотистых соединений: содержание уменьшается во время дождливого сезона тем больше, чем больше выпадает дождей. Редкие дожди сухого сезона всегда более богаты азотистыми соединениями. Высокое содержание ионов  $\text{NO}_2^-$  связано с частыми и сильными грозами. На основании полученных данных кол-во неорганич. N, привносимого дождевыми водами, составляло в 1952, 1953 и 1954 гг. соответственно 10,35 7,21 и 15,49 неорганич. N (кг на 1 га).

В. Красинцева

**7867. Улавливание и химический анализ сероводородо-сернистых газов, выделяющихся из кратеров потухающих вулканов.** Сикарди (Captazione ed analisi chimica dei gas della esalazione solfidrico-solfiorosa dei vulcani in fase solfatarica. Sicaardi Ludovico), Bull. volcanol., 1955, 17, 107—112 (итал.)

В выделяющихся газах потухающего вулкана установлено одновременное присутствие значительных кол-в  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , что позднее подтвердилось другими исследованиями.  $\text{O}_2$  обычно отсутствует, в особенности при  $t$ -ре газов  $>100^\circ$ , но всегда возможно присутствие кислой смеси  $\text{HCl} = \text{H}_2\text{S} = \text{SO}_2 = \text{CO}_2$ , сопровождающейся другими газами ( $\text{N}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ) и водяным паром. Автор предлагает новый метод улавливания газов, чтобы избежать р-ции между  $\text{H}_2\text{S}$  и влажным  $\text{SO}_2$ . В спец. приборе кислые компоненты газов задерживаются р-ром, содержащим 60 г/л  $\text{AgNO}_3$  и 150 г/л  $\text{NH}_3$ . Р-р задерживает  $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{CO}_2$ ;  $\text{H}_2\text{S}$  превращается в  $\text{AgS}$ , выделяющийся в виде нерастворимой соли. Непоглощенные р-ром газы собирают, измеряют и исследуют отдельно.

Н. Халатова

**7868. Химическое и минералогическое изучение некоторых средиземноморских отложений средних и больших глубин.** Верне (Etude chimique et minéralogique de quelques sédiments méditerranéens de moyenne et grande profondeur. Vernhet Solange, m-lle), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 8, 1049—1052 (франц.)

Изучались средиземноморские донные отложения в окрестностях Монако (в открытом море на глубине между 100 и 1270 м, в центральной части моря (Мель Медина на глубине 127 и 365 м) и в заливе Габе (глубина 1720 м). Состав отложений следующий: растворимая в  $\text{HCl}$  часть состоит из  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ , гетита и диаспора; не растворимый в  $\text{HCl}$  остаток (~70%) состоит главным образом из очень тонкого кварца и глинистых минералов. Содержание  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$ , а также содержание глинистых минералов в донных отложениях уменьшается по мере увеличения глубины моря. В глубоководных отложениях отмечается большое кол-во диаспора, в связи с чем автор предполагает позднее образование аутигенных глинистых минералов, существенно зависящее от диагенеза. Уменьшение содержания глинистых минералов в глубоководных отложениях, по-видимому, объясняется замедлением седиментации на большой глубине. Рентгеноструктурный анализ показал, что в глубоководных отложениях глинистая фа-

за состоит главным образом из каолиново-иллитовой ассоциации и содержит некоторые кол-во хлорита. Автор приходит к выводу о преобладании привноса в стадию неогенеза глинистой фракции.

В. Красинцева

**7869. Космические сферолиты в глубоководных морских осадках.** Фредрикссон (Cosmic spherules in deep-sea sediments. Fredriksson Kurt), Nature, 1956, 177, № 4497, 32—33 (англ.)

Ин-том океанографии в Гетеборге для изучения космич. частиц, попавших на Землю в течение последних миллионов лет, были исследованы магнитные сферолиты, полученные из колоннок морских осадков, собранных шведской глубоководной экспедицией на «Альбатросе». Исследование сферолитов, извлеченных с глубинных горизонтов колоннок, подтвердило предположение о их космич. происхождении. При заключении о происхождении сферолитов, найденных в поверхностных осадках, необходима осторожность, так как сферолиты могут быть продуктами пром-сти. Полученные лабор. путем черные магнитные сферолиты представляют собой металлич. ядро, окруженное магнетитом, или целиком состоят из магнетита и очень схожи со сферолитами космич. происхождения.

О. Шишкина

**7870. Морские осадки района Калингапатам восточного побережья Индии.** Махадеван, Субба-Рао (Marine sediments off Kalingapatam on the east coast of India. Mahadevan C., Subba Rao M.), Current Sci., 1955, 24, № 12, 412—413 (англ.)

В 24 пробах осадков шельфа района Калингапатам сделан механич. анализ, исследована тяжелая фракция, определено содержание карбонатов. Исследованные осадки значительно отличаются от осадков тех же глубин других районов. Результаты механич. анализа представлены на треугольной диаграмме. Вершины треугольника отвечают 3 типам осадков: 1) ил и глина (размеры зерен  $<0,063$  мм), 2) мелкий песок (0, 063—0,25 мм), 3) мелкий песок и гранулы ( $>0,25$  мм). Анализ полученных данных позволил отметить, что илстые пески, содержащие значительные кол-ва биотита, видимо, обязаны своим происхождением рекам Вамсадхара и Лангулия. По механич. составу и содержанию карбонатов осадки шельфа можно разделить на следующие группы: а) илстые пески, находящиеся на глубинах 9,1—36,4 м; б) мелкий песок со значительным кол-вом ракушки 36,4—72,8 м; в) ракушка 72,8—109,2 м; г) глины  $>109,2$  м. Для объяснения аномального распространения грубопесчаных включений необходимы дальнейшие исследования.

О. Шишкина

**7871. Сезонные изменения солёности, растворенного кислорода и питательных солей в прибрежных водах залива Маннар и бухты Палк близ Мандапама в южной Индии.** Джаяраман (Seasonal variations in salinity, dissolved oxygen and nutrient salts in the inshore waters of the Gulf of Manner and Palk Bay near Mandapam (S. India). Jayaraman R.), Indian J. Fish., 1954, 1, № 1—2, 345—364 (англ.)

Наблюдения производились в 1950—1953 гг. Пробы воды брались 1—3 раза в неделю с поверхности и с глубины 2,5—3,5 морских саженей (при общей глубине, не превышающей 6—7 морских саженей); из результатов анализа вычислялись среднесезонные значения. Высокая солёность от 34 до  $>36\text{‰}$  в заливе Монавар и от 32 до  $36\text{‰}$  в бухте Палк наблюдается в V—X, низкая солёность, достигающая 24—27 $\text{‰}$ , в XI—IV месяцах; годовые колебания среднесезонных значений солёности равны в заливе Маннар 7,4 $\text{‰}$ , в бухте Палк 9 $\text{‰}$ . Причина понижений солёности связана с сильными дождями, вызываемыми сев.-вост. муссонами и соответствующими течениями. Содержание  $\text{O}_2$  в разных

сезоны колеблется незначительно (3,5—4,5 мг/л в бухте Палк) и далеко от насыщения. Кол-во фосфатов невелико — от 3,7 до 9,3 мг Р на 1 м<sup>3</sup>, без значительных сезонных колебаний. Изменения кол-ва нитратов более значительны, иногда нитраты совсем исчезают; возможно участие их в круговороте процесса денитрификации. Среднее кол-во силикатов 900 мг SiO<sub>2</sub> на 1 м<sup>3</sup>, с колебаниями 300—1200 мг SiO<sub>2</sub> на 1 м<sup>3</sup>, изредка наблюдается 180—1800 мг SiO<sub>2</sub> на 1 м<sup>3</sup>. Их содержание зависит также от направления течений, вызываемых муссонами, и изменяется обратно изменению солености. Вертикальной стратификации по исследованным компонентам почти не наблюдается. В. Коншин

**7872. Изучение гидрографии и гидрологии озера Бера (Буш дю Рон). Шахтер** (Contribution à l'étude hydrographique et hydrologique de l'étang de Berre (Bouches-du-Rhône). Schachter D.), Bull. Inst. Océanogr., 1954, № 1048, 20 (франц.)

**7873. Двухлетние наблюдения на водохранилище Эраккупам близ Мадраса. Ганapati** (A two years' observation of the Errakuppam reservoir, Madras. Ganapati S. V.), Indian Geogr. J., 1955, 30, № 1-2, 9—25 (англ.)

Исследования на водохранилище Эраккупам водоземлением 1400 м<sup>3</sup>, построенном ~ 25 лет тому назад, производились раз в месяц, с сентября 1940 до декабря 1942 г. Водохранилище расположено в зоне латеритов; питается дождевой водой, используется для орошения и при жаркой погоде пересыхает на несколько месяцев. Цвет воды красноватый от железосодержащих взвесей, вода сильно мутная — прозрачность ~ 6,5 см, т-ра 25,4—32,6°; pH 6,8—7,7. Хим. состав в мг/л: O<sub>2</sub> 3,5—5,7 или 74,3—99,1% насыщения; своб. CO<sub>2</sub> 0,66—2,60; CO<sub>2</sub> отсутствуют; HCO<sub>3</sub> 9,45—36,6; Cl 12—49; CaO 4,3—16,8; сухой остаток 98—910; окисляемое органич. в-во, определенное по 4-часовой пробе, 0,40—2,79; N аммиачный 0—0,04; N альбуминоидный 0,02—0,45 и коррелирует с окисляемым органич. в-вом; N нитритный от 0 до следов; N нитратный от следов до 0,04; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0—0,04; SiO<sub>2</sub> 10,6—13,4; общее Fe 0,01—0,08. Ряд хим. особенностей обусловлен слабым развитием фитопланктона (~ 60% последнего представлено десмидиевыми). В. Коншин

**7874. Гидрохимическая характеристика промысловых озер Латвийской ССР. Пяр Ф. Л., Школьникова К. Л.**, Тр. Ин-та биол. АН ЛатвССР, 1955, 2, 247—292

Приведены результаты определения летом 1952—1953 гг. в исследованных озерах: прозрачности, цветности, т-ры воды и ила, растворенных O<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>, щелочности, pH, окисляемости бихроматной и перманганатной, кол-во фосфатов, нитратов, Fe, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>. По содержанию органич. в-в озера составлены 2 группы, расположенные на разной высоте над уровнем моря. Озера 1-группы (13 озер) включают водоемы Аугшземской, Латгальской и Восточно-Видземской возвышенностей, ко 2-й группе (7 озер) относятся озера Висетских высот, сев.-зап. и зап. частей республики. В зависимости от глубины в озерах 1-й группы средняя бихроматная окисляемость составляла от 13,2 до 20,5 и перманганатная 5,0—7,1 мг/л O<sub>2</sub>; в озерах 2-й соответственно 42,3—56,6 и 13,1—16,2 мг/л O<sub>2</sub>. Цветность и прозрачность изменяются в основном в соответствии с изменением органич. в-в: в озерах 1-й группы средняя цветность 7,3—20,5° и прозрачность 5,2—1,6 м и во 2-й соответственно 44,1—47,5° и 3,0—0,9 м. Для 1-й группы окисляемость и цветность воды выше, а прозрачность ниже в более мелких озерах, чем в глубоких; для 2-й группы данных для такого вывода недостаточно. В ряде озер наблюдается расслоение на 3 слоя; в других озерах — обычная прямая летняя стратификация

или гомотермия. Кислородный режим во всех озерах благоприятный, кроме мелководных озер Дурбе и Пикстере, где возможны зимние заморы. Минерализация озер средняя и ниже средней; сумма ионов колеблется от 251,5 до 108 мг/л; в мелководных озерах она несколько повышена по сравнению с более глубокими озерами. Все исследованные озера принадлежат к гидрокарбонатному классу, группе кальция. Озера Латвии по содержанию в них органич. в-в, прозрачности и цветности воды близко стоят к водоемам Валдайской возвышенности, но несколько более минерализованы. В. Коншин

**7875. Химическая основа кормности Азовского моря и прогноз ее изменения в связи с гидростроительством на реках. Федосов М. В.**, Тр. Всес. н.-п. ин-та мор. рыб. х-ва и океаногр., 1955, 31, № 1, 35—61. Ежегодный среднегодовой биогенный речной сток в Азовское море равен (в т): для общего фосфора 13 194 (Дон 6188, Кубань 7006), для общего азота 77 551 (Дон 47 484, Кубань 30 067), что составляет соответственно 101 и 33,8% от содержания Р и N в морской воде, 76 и 31% от общего содержания их в водоеме, включая донные отложения, и 7,4 и 6,9% Р и N, участвующих во внутреннем круговороте биогенных в-в в море. В результате зарегулирования стока р. Дона и Кубани ежегодный речной сток Р и N соответственно уменьшится на 57,5 и 50,5%. Интенсивная мобилизация биогенных элементов из донных отложений в воду толщу в новых гидрологич. условиях моря уменьшится вследствие того, что при увеличении солености морской воды до 15‰ дефицит кислорода в придонном слое (наблюдавшийся в прежних условиях на 50—70% площади дна моря) будет проявляться в меньшей степени. Уменьшение продукции фитопланктона при запроектированном уменьшении речного стока вряд ли будет больше, чем на 40%. В. Коншин

**7876. О химическом составе воды Донского магистрального и Нижне-Донского каналов. Фесенко Н. Г., Зенин А. А.**, Гидрохим. материалы, 1955, 25, 170—175

Вода каналов отличалась повышенной минерализацией (511 мг/л) сравнительно с водой Цимлянского водохранилища лишь в первые месяцы эксплуатации, причем это повышение было вызвано выщелачиванием легко растворимых солей из ложа каналов. С августа 1952 г. содержание основных ионов в воде по длине каналов неизменно, в течение года изменяется в том же порядке, как и в нижней части Цимлянского водохранилища. Каналы получают из Цимлянского водохранилища маломинерализованную воду (~ 300 мг/л), причем содержание основных ионов к концу поливного сезона падает сравнительно с их содержанием в начале вегетационного периода, в отличие от каналов, питающихся из водохранилищ, сооруженных в засушливых степях на местном стоке, и в которых минерализация постепенно возрастает. Иригационные качества воды изученных каналов хорошие. В. Коншин

**7877. Формирование состава и режим главнейших ионов воды на примере одного из прудов Ростовской области. Веселовский Н. В., Гончаров И. А.**, Гидрохим. материалы, 1955, 25, 115—153. Трехлетние (1951—1953 гг.) наблюдения за гидрохим. режимом пруда, находящегося в сев.-зап. части зоны недостаточного увлажнения Ростовской области, показали, что после наполнения пруда водой поверхностного стока в 1951 г. состав главнейших ионов оставался неустойчивым на протяжении межпаводковых периодов (индекс воды по классификации Алексина — C<sub>Ca</sub>). При этом минерализация увеличивалась от 100 мг/л после паводка до 400 мг/л зимой. Формирование состава главнейших ионов воды пруда во время

паводка происходило в результате смещения поверхностно-почвенной воды, стекавшей по склону и дну балки, грунтовых вод и воды, оставшейся в пруду к началу паводка. Режим главнейших конов в между-паводковый период был обусловлен поступлением в пруд воды подземного стока, потерей воды на фильтрацию и испарение, а также хим., биохим. и биологич. процессами, протекающими в воде пруда. На увеличение минерализации воды пруда в период между паводком и ледоставом доля влияния испарения составляла (в %) (в отдельные годы) 6,7—20,9, доля влияния подземного притока 79,1—93,3. Потеря воды на фильтрацию из пруда в период между паводком и ледоставом составляла 36,2—44,2% от весеннего объема воды.

В. Коншин

**7878. Гидрохимия водоемов в связи с гидротехническим строительством.** Алексин О. А., Дачко В. Г., Коновалов Г. С., Вестн. АН СССР, 1956, № 8, 110—111

**7879. Изучение лечебных минеральных ресурсов Молдавской ССР.** Никогосян Х. А., Сб. тр. Молд. н.-и. ин.-т эпидемиол., микробиол. и гигиены, 1956, вып. 1, 13—20

Дана сводка 16 водоисточников Молдавии, которые могут быть использованы как бальнеологич. ресурсы. Анализы представлены в основном ф-лами Курлова. Отмечено наличие невысокой минерализации (М) 0,8—1,5 г/л типа  $\text{HCO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ , Na, Mg; терм с т-рой 18—22°, сероводородные воды с конц-ией 2—200 мг/л  $\text{H}_2\text{S}$  и повышенной М 3,3—17,1 г/л.

**7880. Гидроминеральные ресурсы Узбекской ССР.** Бедер Б. А., Зап. Узбекист. отд. Всес. минералог. о-ва, 1955, вып. 8, 265—282

Приведены анализы вод в виде ф-л Курлова для ~ 50 водоисточников Средней Азии (родники, нефтяные воды, соленые озера). Указывается на возможность их использования для бальнеологич. целей. А. Попов

**7881. К вопросу изучения минеральных вод в Народной Республике Черногории.** Милоевич (Прилози за poznavanje mineralnih kiselih voda u N. R. Crnogoriji. М и л о в и ч и), Геол. ан. Балкан. полуострова, 1955, 23, 189—202 (сербо-хорв.; рез. франц.)

Дается геологич. описание районов выхода нескольких минер. источников. В окрестностях Белого Поля породы представлены сланцами, конгломератами и пермо-карбонными песчаниками с линзами синеватых известняков. В долине р. Лешницы находится зона триасовых сланцев и песчаников, сверх которых залегают известняки среднетриасового возраста. Все отложения сильно дислоцированы и смяты, пересечены множеством трещин. Вдоль сбросов выходит минер. вода. Все описанные источники находятся главным образом в долинах рек Шлепашицы, Лешницы и Лубовия. Все источники дают холодную (~ 11°) газифицированную ( $\text{CO}_2$ ) воду. Состав вод по большей части (4 источника из 5) является гидрокарбонатно-сульфатно-натриево-кальциевым с сухим остатком 2,36—2,67 г/л и содержанием  $\text{CO}_2$  0,95—1,42 г/л; один из источников дает гидрокарбонатно-кальциево-натриевую воду с сухим остатком 0,36 г/л и содержанием  $\text{CO}_2$  1,14 г/л. Все воды содержат некоторое кол-во Fe, которое выпадает в виде лимонита в районе выхода источников. Наибольший дебит воды в источнике (0,5 л/сек), в остальных значительно меньший. Воды обладают хорошими вкусовыми качествами.

В. Красинцева

**7882. Геология и ресурсы подземных вод бассейна Дугласа, штат Аризона.** Котс, Кушман (Geology and ground-water resources of the Douglas basin, Arizona. Coates D. R., Cushman R. L.), Geol. Survey Water-Supply Paper, 1955, № 1354, 1—36 (англ.)

**7883. Состав воды [подземных вод бассейна Дугласа].** Хатчетт (Quality of water. Hatcher J. L.),

Geol. Survey Water-Supply Paper, 1955, № 1354, 37—56 (англ.)

**7884. Применение магнитной мешалки при определении солености морской воды.** Кристи, Ньюман (The use of a magnetic stirrer in the determination of the salinity of sea water. Christie A. A., Newman O. F.), J. Conseil perman. internat. explorat. mer, 1955, 21, № 1, 3—5 (англ.)

Определение солености морской воды по стандартному методу Кнудсена (Oxner M., Knudsen M., Bull. Comm. Internat. Explor. Mer. Médit., 3 Monaco, 1920) проводилось в 250-мл сосудах с механич. мешалкой. Приведены результаты параллельного титрования тремя лицами различных проб морской воды как при ручном перемешивании, так и с помощью механич. мешалки. Соленость (в ‰): в первой пробе при ручном перемешивании 34,39; 34,40; 34,41; при механическом 34,41; 34,42; 34,41; в 7-й пробе соответственно 34,87; 34,88; 34,89 и 34,87; 34,86; 34,89. Анализ полученных данных показал, что при титровании с механич. перемешиванием систематич. отклонений не наблюдалось. О. Шипкина

**7885. О термическом анализе морской воды.** Левченко В. М., Ж. неорганич. химии, 1956, 1, № 3, 528—531

Произведена эксперим. проверка ур-ния для определения солености морских рассолов при различных отрицательных т-рах:  $l = 100 s_m/s_l$ , где  $l$  и  $s$  — весовые кол-ва льда и включенного в нем рассола. Величина коэфф. распределения между рассолом и засоленным льдом равна в среднем 0,14, но подчиняется линейной зависимости от т-ры системы. Сульфаты обнаруживают более сложную зависимость, так как при охлаждении происходит выпадение в твердую фазу. А. Попов

**7886. Метод отбора проб грунтовой воды и изменение ее химического состава.** Вешени (Talanjvízminta vétele és vegyösszetételének változása. Vessényi Ede), Magyar építőipar, 1955, 4, № 5-6, 215—220 (венг.; рез. русс., франц.)

Описывается ручная насосная установка для отбора проб грунтовой воды. Подробно рассматриваются причины, приводящие к изменению состава проб в период между отбором пробы и ее хим. анализом, и предлагается новая методика, которая дает возможность устранить эти причины. Л. Радич

**7887 К. Гидрохимические таблицы.** Лготский (Hydrochemické tabulky. Lhotský Oldřich. Praha, SNTL, 1954, 85 [2] str. 11,40 Kčs.) (чеш.)

**7888 К. Гравитационная гипотеза формирования химического состава подземных вод платформенных депрессий.** Филатов К. В. М., АН СССР, 1956, 208 стр., илл., 14 руб.

**7889 К. Гидрохимический метод поисков меди.** Общая характеристика и методические указания. Бродский А. А. М., Госгеолтехиздат, 1956, 84 стр., илл., 2 р. 55 к.

**7890 К. Вопросы геохимии и минералогии.** Отв. ред. Щербakov Д. П. М., АН СССР, 1956, 176 стр., илл., 11 р. 70 к.

**7891 К. Полевые шпаты.** Сб. статей. 2. Перев. с англ. Ред. Петров В. П. М., Изд-во ин. лит., 1956, 366 стр., илл., 17 р. 65 к.

**7892 К. Материалы по геологии и нефтеносности Грузии.** Отв. ред. Миронов С. И. М., АН СССР, 1956, 163 стр., илл., 9 р. 85 к.

**7893 К. Основы гидрохимии.** Алексин О. А. Перев. с русс. (Podstawy hydrochemii. Alekzin O. Tłum. z ros. Warszawa, Wydawn. Geol., 1956, 311 s., mapa, 27. 30 zł.) (польск.)

**7894 Д. О рентгено-структурных методах диагностики минералов группы граната.** Гиллер Я. Л.



Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Львовск. ун-т, Львов, 1956

7895 Д. Морфологические типы кристаллов пирита и их связь с генетическими особенностями сульфидных месторождений АзербССР. Абдуллаев Г. К. Автореф. дисс. канд. геол.-минералог. н., Азерб. индустр. ин-т, Баку, 1956

7896 Д. Содержание меди и цинка в почвах Латвийской ССР. Иванова Н. Н. Автореф. дисс. канд. с.-х. н., Латв. с.-х. акад., Рига, 1956

7897 Д. О теоретических представлениях  $F_1$ - и  $F_2$ -слоях моносферы. Пихлер (Ein Beitrag zu den theoretischen Abhandlungen über die  $F_1$ - und  $F_2$ -

Schicht der Ionosphäre. Pichler Helmut. Philos. Diss., Graz, 1955, 104,3 Bl., Maschinenschr.), Oesterr. Bibliogr., 1956, № 10, 10 (нем.)

См. также: Понятие хим. соед. 7039, 7040. Методы хим. анализа 8438, 8455, 8465, 8466, 8474, 8532, 8541—8543, 8549, 8941, 9123. Структура, состав и св-ва минералов 7253, 7265, 7267—7275, 7303, 7353—7355, 7357, 7358, 7475, 7476, 7701, 8942, 8943. Состав и св-ва почв и природных вод 7726, 7417, 8444, 9124—9130. Микроэлементы и минералы в живых организмах 2714Бх, 2759Бх, 2760Бх, 2763Бх, 2769Бх, 2839Бх. Уч. лит. 7110. Др. вопр. 8792, 10709

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

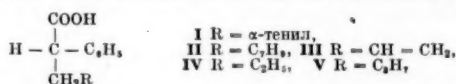
### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор М. Е. Волгин

7898. Органическая химия. Некоторые примеры неклассических ароматических соединений. Накагава (有機化学. 非古典芳香族化合物の二, 三の例について. 中川正澄) 化学, Karaku, Chemistry (Japan), 1956, 11, № 3, 7—9 (япон.)

Краткий обзор за 1954 г. Библ. 14 назв. М. В. 7899. Исследование конфигурации в ряду  $\alpha$ -фенилкарбоновых кислот. Петтерссон (Configurational studies in the  $\alpha$ -phenyl carboxylic acid series. Pettersson Kurt), Arkiv kemi, 1956, 9, № 6, 509—518 (англ.)

Для определения относительной конфигурации авторы превратили (+)-2-фенилфенилуксусную к-ту (I) в (+)-фенилуксусную к-ту (II), (+)-аллилфенилуксусную к-ту (III) (конфигуративная связь ее с D-глицериновым альдегидом доказана ранее, РЖХим, 1955, 37237) в  $\alpha$ -фенилвалериановую (IV) и показали, что (+)-формы I, II, III, IV, а также  $\alpha$ -фенилпропановой к-ты (V) конфигуративно связаны с D-глицериновым альдегидом, т. е. изображаются проекционными ф-лами.



Конфигуративные связи установлены тремя независимыми методами: оптич. сдвиг по Фрейденбергу, сравнение влияния р-рителей на  $[\alpha]_D$  к-т и их производных, метод квазирацематов по Фредга (The Svedberg, 1884, 30, 1944; Uppsala, 1944, 261). Из 0,005 моля d, l-1 в 5 мл 5 н. NaOH и 100 мл воды, 15 г скелетного никеля в этаноле (кипчение 1 час, фильтрование), упаривание, подкисление, извлечение эфиром и его отгонка, нейтр-ция 5 н. NaOH, добавление 1 г S-бензилтиуронохлорида (VI-хлорид) в этаноле) получена VI-соль d, l-II, т. пл. 113,5—115°. Аналогично из (+)-I получена VI-соль (+)-II, т. пл. 116—117°, из последней подкислением и извлечением эфиром (+)-II. 0,8825 г (+)-III,  $[\alpha]_D^{20} + 93,5^\circ$  растворены в 50 мл этанола, гидрированы над Pt/C, аналогично предыдущему выделено 1,1 г VI-соли (+)-IV, т. пл. 148—149°, а из нее — свободная (+)-IV. Приведены диаграммы плавления смесей амидов,  $[\alpha]_D$  к-т и их производных в разных р-рителях. В. Потапов

7900. Унификация наименований изомеров гексахлорциклоксана и других хлорциклоксанов (от моно- до додекахлорциклоксана). Кадах (Vereinheitlichung der Benennung der Isomeren des Hexachlorocyclohexans und der anderen Chlorcyclohexane

(Mono-bis Dodekachlorcyclohexan). Kadach Paul) Chem. Technik, 1956, 8, № 8, 472—482 (нем.)

В связи с работой Зейпольда (РЖХим, 1955, 13873) автор приводит таблицу 259 стереоизомерных хлорциклоксанов (содержащих от 1 до 12 атомов хлора) с обозначением их конфигурации цифрами (указывающими номера углеродных атомов, у которых Cl-атомы стоят над кольцом) или буквами «a» (аксиальный) и «e» (экваториальный). Для дихлор-, тетрахлор-, декахлорциклоксанов приведено также графич. изображение в виде валентных схем в форме кресла, упрощенных схем с условно-плоским изображением кольца и моделей по Стюарту. В. Потапов

7901. О номенклатуре соединений, получающихся действием пятихлористого фосфора на амиды карбоновых кислот. Кирсанов А. В., Ж. общ. хим., 1956, 26, № 7, 2082

Предложено соединения типа  $\text{RC}(=\text{NR}')\text{Cl}$  называть не «имидхлоридами», как это делалось ранее, а хлорангидридами иминокислот или иминоацилхлоридами. Так называемые амидхлориды  $\text{RCCl}_2\text{NHR}'$  (Wallach, Liebigs Ann. Chem., 1877, 1841) не образуются при действии  $\text{PCl}_5$  на амиды к-т (ср. РЖХим 1955, 7513, 23599, 45964); до сих пор в-в такого строения получить не удалось. М. Волгин

7902. Кислородные радикалы. Сообщение VI. 4-тет-бутилокси-2,6-ди-тет-бутилфенокси-1(I). Мюллер, Лей, Шмидхубер (Über Sauerstoffradikale. VI. Mitteilung: Das 4-tert-Butyloxy-2,6-di-tert-butylphenoxy-1(I). Müller Eugen, Ley Kurt, Schmidhuber Walter), Chem. Ber., 1956, 89, № 7, 1738—1748 (нем.)

Описаны получение и свойства 4-тет-бутилокси-2,6-ди-тет-бутилфенокси-1 (I), являющегося в р-ре парамагнитным окрашенным соединением и в твердом состоянии бесцветным диамагнитным кристаллич. в-вом. По мнению авторов изменение свойств I при переходе из р-ра в кристаллич. состояние объясняется «электронным диспропорционированием»  $2\text{R} \cdot (\text{p-p}) \rightleftharpoons \text{R}^+ + \text{R}^-$  (кристаллы). Сообщение V см. РЖХим, 1957, 4321.

Р. Кудрявцев  
7903. Свободнорадикальные промежуточные соединения при окислении бензоина. Приг, Колдуэлл (Free radical intermediates in the oxidation of benzoin. I. Prig Judson L., Caldwell Robert G.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 10, 2097—2101 (англ.)  
Изучено изменение магнитной восприимчивости при медленном окислении бензоина (I) кислородом воздуха в присутствии перекиси бензоила (II) в щел. спирт. р-ре. Подтверждено предположение о промежуточном образовании свободных радикалов  $\cdot\text{OC}(\text{C}_6\text{H}_5) = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}^-$  типа алифатич. семихинонов (Michaelis, Fletcher, J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, 1246) при окис-

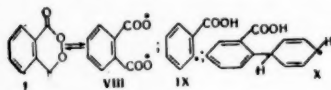
лении I. Среди продуктов р-ции обнаружены соединения фенольного характера, что указывает на участие в р-ции радикалов  $\text{OH}\cdot$  или  $\text{OON}\cdot$  или их обоих. Полученные данные, по мнению авторов, указывают на то, что р-ция окисления I не является цепной, что объясняется значительной делокализацией неспаренного электрона в семихиноне. Разработана методика медленного окисления I, которая, по мнению авторов, может найти широкое применение. Р-р I в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  помещают в трубку и добавляют NaOH. Затем пропускают воздух до возникновения интенсивной пурпурной окраски. После измерения магнитной восприимчивости опять пропускают воздух до исчезновения пурпурной окраски, которая не появляется при стоянии и снова измеряется магнитная восприимчивость.

**Р. Кудрявцев 7904.** Изучение механизма превращения перекиси бензоила в бензойный ангидрид под действием трифенилфосфина. Гринбаум, Денни, Гофман (A study of the mechanism of the conversion of benzoyl peroxide to benzoic anhydride by triphenylphosphine. Greenbaum Michael A., Denney Donald B., Hoffmann A. Kentaro), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 11, 2563—2565 (англ.)

При взаимодействии перекиси бензоила (I), содержащей в карбонильных атомах O избыток  $\text{O}^{18}$ , с  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  (II) образуются  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+ - \text{O}^-$  (III), которая не содержит избытка  $\text{O}^{18}$ , и бензойный ангидрид (IV), содержащий весь избыток  $\text{O}^{18}$  из I. При обработке IV жидким  $\text{NH}_3$  получают  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , изотопный анализ которых позволяет судить о распределении избытка  $\text{O}^{18}$  в IV.  $\text{O}_{(x)}$  содержит столько же избыточного  $\text{O}^{18}$ , сколько было в карбониле у I,  $\text{O}_{(y)}$  и  $\text{O}_{(z)}$  содержат одинаковое кол-во избыточного  $\text{O}^{18}$ , равное половине конц-ии  $\text{O}^{18}$ , находившегося ранее в карбониле в I. На основании этих результатов предложена следующая схема р-ции:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{OOC}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_5 + (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} \rightarrow \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{O}^- + (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{OC}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_5] \rightarrow \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{OC}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_5 + (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+ - \text{O}^-$  (III). При проведении р-ции в присутствии  $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4 - \text{COO}^- \cdot \text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2$  получается смесь ангидридов бензойной и *п*-нитробензойной к-т, что также подтверждает приведенную схему р-ции.

**Р. Кудрявцев 7905.** Циклические диацилперекиси. I. Мономерная перекись фталоила. Грин (Cyclic diacyl peroxides. I. Monomeric phthaloyl peroxide. Greene Frederick D.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 10, 2246—2250 (англ.)

Проведен синтез и изучены свойства мономерной перекиси фталоила (I). На основании УФ- и ИК-спектров положительно сделан вывод, что I имеет циклич. «хиноидное» строение. Относительные скорости разложения I в  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и стироле равны 1:140:10<sup>3</sup>. При разложении I



в  $\text{C}_6\text{H}_6$  выделяются *о*-фенилбензойная к-та (II), фталева к-та (III),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  (IV), бифенил (V), 3,4-бензкумарин (VI) и полимерная к-та (VII). Р-ция разложения I ускоряется в присутствии  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  в 10 раз и сильно ингибируется кислородом. Разложение I в стироле не приводит к образованию полистирола. Разложение I в  $\text{C}_6\text{H}_6$ , приводящее к образованию продуктов II—VII, происходит, по мнению автора, либо при радикальной атаке непосредственно I, либо с предварительным замыканием цикла I и последующим превращением бирадикала (VIII) или продуктов его разложения. Затем продолжают цепь, по мнению авто-

ра, *О*-карбоксифенильные радикалы (IX). Взаимодействие IX с  $\text{C}_6\text{H}_6$  приводит к II, являющейся основным продуктом р-ции. При этом сначала образуется радикал (X), который при взаимодействии с I или VIII теряет  $\text{H}\cdot$  и превращается в II. I или VIII превращаются при этом в радикал *о*- $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COO}\cdot$  (XI), который, теряя  $\text{CO}_2$ , регенерирует радикал IX. Присоединение  $\text{H}\cdot$  к XI и IX приводит к образованию III и IV соответственно. Декарбосилирование VIII и взаимодействие получающегося бирадикала может привести, по мнению автора, к дигидробензокумарину, который затем даст VI. Относительная стабильность I в  $\text{CCl}_4$ , по-видимому, объясняется отсутствием в-в, способствующих связыванию бирадикала VIII или индуцирующих разложение I. Большая скорость разложения I в стироле, ускорение р-ции в присутствии  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  и разложение в  $\text{C}_6\text{H}_6$  являются мерой реакционной способности I с различными в-вами. Все эти превращения показывают, что диацильное кольцо I легко может быть разорвано. I получен при взаимодействии при 0° хлористого фталоила (XII) (0,138 моля) со смесью 16 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (безводн.) и 0,145 моля  $\text{H}_2\text{O}_2$  в 350 мл сухого эфира. После прибавления XII смесь перемешивается при 0° 72 часа, фильтруется и осадок промывается 250 мл холодной воды. Эфир. р-р промывается дважды насыщ. р-ром  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  водой, дважды 10%-ным р-ром  $\text{NaHCO}_3$  водой, насыщ. р-ром NaCl и высушивается над  $\text{MgSO}_4$ , после чего фильтруется и в вакууме удаляется р-ритель. Осадки объединяются и I перекристаллизовывается из  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Получено 11 г I (98%-ной чистоты), выход 50%, т. пл. 126—127° (слабое разл.),  $d$  1,56 г/см<sup>3</sup>, растворим в  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , горячем  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CCl}_4$ , циклогексане. При 130° взрывается, очень чувствителен к удару.

**Р. Кудрявцев 7906.** Пиролиз амилнатрия и диссоциация металлоорганических соединений щелочных металлов на радикалы. Мортон, Ланфер (Pyrolysis amylosodium and the dissociation of organoalkali metal reagents to radicals. Morton A. A., Lanpher E. J.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 1, 93—96 (англ.)

Пиролиз амилнатрия (I) и пентенилнатрия (II) проходит более сложным образом, чем принято думать. Образование пента (III) и *транс*-пента-2 (IV) при этом обязано в большей мере не начальному процессу, а последующим консективным р-циям. Вопреки существующему мнению (РЖХим, 1956, 12943) предположено, что первой фазой пиролиза является диссоциация I на радикалы:  $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot + \text{Na}^+ \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{11}\cdot + \text{Na}\cdot$ ; далее происходит диспропорционирование радикалов с образованием  $\text{NaH}$  и IV. I металлирует IV, давая III и II,  $\text{Na}^+[\text{CH}_2\cdots\text{CH}\cdots\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)]$ , который разлагается далее. Если  $\text{Na}\cdot$  выводить из сферы р-ции, то возможно диспропорционирование амил-радикалов:  $2\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot \rightarrow \text{III} + \text{IV}$ , однако в условиях пиролиза оно не имеет места.

**Ю. Сорокин 7907.** Поляризуемость, основность и нуклеофильные свойства. Эдуардс (Polarizability, basicity and nucleophilic character. Edwards John O.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 9, 1819—1820 (англ.)

Ранее автором было предложено ур-ние  $\lg(K/K_0) = \alpha E_n + \beta H$  (1), в котором логарифм отношения констант скоростей или равновесий рассматривался как функция нуклеофильности и основности группы, отдающей электрон, и было введено понятие «константы нуклеофильности»,  $E_n$  (см. РЖХим, 1956, 74399). Полагая, что  $E_n$  зависит от поляризуемости (мерой которой является молярная рефракция  $R_{\infty}$ ), и от основности относительно протона ( $H = pK_a + 1,74$ ), автор дает

новое уравнение  $E_n = aP + bH$  (2), где  $P = \lg(R_\infty(R_{H_2O}))$ , а  $a$  и  $b$  — некоторые величины, характерные для данного субстрата. Уравнение (2) может быть применено для корреляции величин, входящих в уравнение (1). Вычисленные по уравнению (2) значения  $E_n$  для донорных групп F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, Y<sup>-</sup> и S<sup>-</sup> хорошо совпадают с  $E_n$ , найденным экспериментально из значений электродных потенциалов; наибольшее отклонение составляет 0,06 ед.  $E_n$ .

Однако для таких групп как ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> вычисленные значения  $E_n$  намного ниже эксперим., что указывает на неправомерность исходного положения о том, что степень нуклеофильности в этих случаях определяется поляризуемостью только одного атома кислорода. Г. Балуева

**7908. Влияние соседних углеродных и водородных атомов. XXI. 7-антипроизводные норборнена (бицикло-[2,2,1]-гептена) как гомоаллильные системы. Уинстейн, Шатавский (Neighboring carbon and hydrogen. XXI. Anti-7 derivatives of norbornene (bicyclo [2. 2. 1] heptene) as homoallylic systems. Winstein S., Shatavsky M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 3, 592—597 (англ.)**

Установлено, что дибромид, образующийся при бромировании бициклогептадиена, представляет собой *экто-5-анти-7-дибромборнен* (I). Окисление I разб. р-ром KMnO<sub>4</sub> приводит к дибромглицколю (II) с т. пл. 127—128°, превращающемуся при обработке Zn и спиртом сперва в *экто-цис-2,3-диоксид-анти-7-бромборнен* (III) и затем в *экто-цис-2,3-диоксинорборнен* (IV), полученный также окислением норборнена посредством KMnO<sub>4</sub>. III неидентичен с *экто-цис-2,3-диоксид-экто-5-бромборненом* (V), образующимся при окислении *экто-5-бромборнена* (VI) KMnO<sub>4</sub>. Мостиковый Br в I значительно более подвижен, чем Br в положении 5 и при осторожном проведении сольволиза I в водн. ацетоне удается получить *экто-5-бром-анти-7-оксинорборнен* (VII), переходящий при дебромировании Zn-пылью и спиртом в *анти-7-оксинорборнен* (VIII). Каталитич. гидрирование VIII приводит к 7-оксинорборану (IX). Конфигурация I подтверждается дипольным моментом ацетонида II (3,64 D), слишком высоким для *транс-5, 6-дибромидов*. I отличается высокой реакционной способностью. Так, скорость сольволиза I и родственных дегидроборнилбромидов составляет (указаны соединения, относительная скорость сольволиза в 80%-ном спирте при 25°): VI, 1; VII, 2; I, 23; *экто-5-метоксид-анти-7-норборнен*, 190. Сравнительное изучение кинетики сольволиза других норборнильных производных в 80%-ном спирте дало следующие результаты (указаны соединения, относительная скорость р-ции при 25° ( $k_1$ )): а) норборнильбромиды: *экто-2-бромнорборнен*, 1; V, 7,7·10<sup>-3</sup>; II, 6,0·10<sup>-4</sup>; III, < 3·10<sup>-8</sup>; *транс-2,3-дибромнорборнен*, 1,0·10<sup>-3</sup>; *экто-2-син-7-дибромнорборнен*, 8·10<sup>-3</sup>; б) дегидронорборнилхлориды: *экто-5-хлорборнен*, 1; *экто-5-анти-7-дихлорборнен*, 6,3·10<sup>-3</sup>; *цис-5,6-дихлорборнен*, < 2,2·10<sup>-4</sup>; в) дегидронорборнил-*n*-толуолсульфонаты: тозилат VII, 1·10<sup>-4</sup>; тозилат VIII, 2·10<sup>5</sup>; тозилат *экто-5-оксинорборна*, 8·10<sup>3</sup>; тозилат *эндо-5-оксинорборна*, 1. Эти данные показывают, что при насыщении двойной связи (напр., при переходе от I к V) реакционная способность 7-норборнильных производных резко уменьшается. Таким образом, высокая подвижность 7-Br-атома в I зависит от наличия двойной связи в гомоаллильном положении. В этом отношении система *анти-7-норборненила* (X) аналогична соединениям ряда холестерина и 5-норборненила (XI). Эти три системы аналогичны также в отношении стереохим. направленности р-ции нуклеофильного замещения при гомоаллильном центре, протекающей без обращения конфигурации. Сравни-

тельно большая реакционная способность соединения типа X по сравнению с XI, возможно, объясняется тем, что в ионах X расстояние между двойной связью и катионоидным центром меньше, чем в ионах XI. Однако в ряду X высокой реакционной способностью обладают только соединения с 7-антиконфигурацией. К р-ру 3,5 г норборнена в 350 мл спирта добавляют р-р 5,5 г KMnO<sub>4</sub> и 5,5 г MgSO<sub>4</sub> в 110 мл воды (—40 — —60°, 30 мин.), смесь выдерживают 30 мин. при —40 — —50°, пропускают (при —10°) SO<sub>2</sub>, фильтруют, фильтрат упаривают, фильтруют вторично и экстракцией фильтрата CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> выделяют IV, выход 40%, т. пл. 139—140°. Аналогично из смеси VI с нортрициклбромидом (7:3) получают V, выход 1,9 г, т. пл. 70—71,5° (из CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-птр. эф.). Смесь омединной Zn-пыли (из 3 г Zn), 25 мл спирта и 0,5 г V кипятят 2 часа, добавляют насыщ. р-р Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, фильтруют, фильтрат упаривают, экстрагируют водой, из водн. экстракта CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> выделяют IV, выход 45%. Аналогично (кипчение 40 мин.) II дебромируют до III, выход 75%, т. пл. 100—101° (из CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-птр. эф.). Кипячение III с омединной Zn-пылью в течение 12 дней приводит к IV, выход 40%. Смесь 2,2 г безводн. CuSO<sub>4</sub>, 1,17 г II и 20 мл ацетона выдерживают 69 час., фильтруют, упаривают, остаток растворяют в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. После промывания и сушки выделяют ацетонид II, выход 67%, т. пл. 88,5—89,2° (из пентана). Аналогично (92 часа) 3,2 г III превращают в ацетонид III, выход 80%, т. пл. 80—81°. Продукт бромирования бициклогептадиена (26 г, содержит 23% ненасыщ. бромида) в 1 л 60%-ного ацетона выдерживают 5 час. при 25°, добавляют 2 л воды, экстрагируют CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и продукт хроматографируют (в птр. эф.) на смеси кремниевой к-ты с целитом (2:1). Смесь птр. эфира с абс. эфиром (1:1) вымывают ацетонид VII, выход 54%, т. пл. 48—49° (из птр. эф.). При применении 80%-ного ацетона (50 час.) получают менее чистый продукт. К р-ру 0,9 г VII в 10 мл пиридина добавляют при охлаждении 1,3 г *n*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Cl и смесь выдерживают 4 дня в холодильнике. После обработки получают 2-*экто-бром-7-анти-тозилосибиди*-цикло-(2,2,1)-гептен-5, выход колич., т. пл. 68—69° (из птр. эф.). 4 г VII в 50 мл спирта кипятят с омединной Zn-пылью (из 12 г Zn), добавляют воду и CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, экстрагируют VIII, выход 52%, т. пл. 118—119° (из пентана, затем возгонка). В ИК-спектре VII имеется полоса при 12,4 м, свидетельствующая о наличии примесей нортрициклола. Тозилат VIII разлагается при стоянии при 20° в течение нескольких часов. 0,2744 г неочищ. VIII гидрируют 5%-ным Pd/BaCO<sub>3</sub> в CH<sub>3</sub>OH до IX, выход 54%, т. пл. 150—151° (из пентана); тозилат IX, т. пл. 54—55°. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 43054. Л. Бергельсон

**7909. Реакции электрофильного замещения. VI. Катализ сильными кислотами в реакции между перекисью водорода и фенилборной кислотой. Кувила (Electrophilic displacement reactions. VI. Catalysis by strong acids in the reaction between hydrogen peroxide and benzenboronic acid. Kivila Henry G.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 15, 4014—4016 (англ.)**

В развитие прежних исследований (см. сообщение В. РЖХим, 1956, 74418) изучена кинетика р-ции между H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (I) и фенилборной к-той (II) в водн. р-рах HClO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. При pH 1,5—3 наблюдаемая константа скорости р-ции не зависит от конц-ии к-ты и составляет 7,7·10<sup>-4</sup> M<sup>-1</sup> сек<sup>-1</sup>; катализируемая р-ция проявляется себя при pH < 1,5. В р-рах HClO<sub>4</sub> константа скорости катализируемой р-ции ( $k_a$ ) составляет 0,79·10<sup>-3</sup> при 0,2 M HClO<sub>4</sub> и возрастает до 604·10<sup>-3</sup> M<sup>-1</sup> сек<sup>-1</sup> при повышении конц-ии к-ты до 8,15 M, в согласии с уравнением  $\lg k_a = -2,42 + 0,95 \lg(a_{HClO_4} \cdot a_{H_2O})$ .



Для объяснения этой закономерности предполагается, что первой стадией р-ции является равновесие I + быстро

+ II  $\rightleftharpoons$  C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>B(OOH)OH(III) + H<sub>2</sub>O. Лимитирует р-цию вторая стадия, активированный комплекс которой включает молекулу III, выделившуюся молекулу воды, молекулу HClO<sub>4</sub> и еще одну молекулу воды. Функция HClO<sub>4</sub> состоит в передаче протона перекисной связи III, что облегчает ионное расщепление O—OH связи и делает возможным миграцию фенильной группы; одна из молекул воды облегчает миграцию, снабжая парой электронов освобождающуюся при отделении фенила *sp*<sup>2</sup>-орбиту атома В, другая молекула воды является акцептором протона, отделяющегося от первой молекулы воды. В р-ре H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в интервале конц-ий 0,725—9,67 М значение *k<sub>a</sub>* изменяется от 0,255 до 214 М<sup>-1</sup> сек<sup>-1</sup>, что может быть описано ур-нием: lg *k<sub>a</sub>* = -1,59 - Н<sub>0</sub> (1), либо ур-нием lg *k<sub>a</sub>* = lg *a*<sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> : *a*<sub>H<sub>2</sub>O</sub> - 2,40 (2). В связи с этим обсуждены два варианта механизма р-ции в р-рах H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. В первом варианте (ур-ние 1) переходное состояние содержит протонированную по перекисной связи молекулу III, во втором варианте (ур-ние 2) активированный комплекс состоит из III и недиссоциированного H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, являющейся одновременно донором протона связи O—OH и передатчиком пары электронов атому В. Второму варианту отдается предпочтение, так как на его основе легче объясняется повышенная по сравнению с р-рами HClO<sub>4</sub> каталитич. способность р-ров H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, объясняющая наличие в последних недиссоциированных молекул H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и их дуалистичной нуклеофильной и электрофильной способности. В р-рах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> изменения *k<sub>a</sub>* подчиняются ур-нию lg *k<sub>a</sub>* = lg [(*a*<sub>H<sub>2</sub>O</sub>)<sup>1/2</sup>(*a*<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>)<sup>1/2</sup>] - 0,86, принимая значение 0,107·10<sup>-2</sup> при конц-ии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,193 М и 360·10<sup>-2</sup> М<sup>-1</sup> сек<sup>-1</sup> при конц-ии 8,99 М. Предполагается, что в этих р-рах катализ обязан ионам HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, играющим ту же роль, что и молекулы H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в р-рах H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

И. Моисеев

**7910. Реакция нитрата серебра с некоторыми замещенными неопентилбромиды.** Бендер, Роббис (The reactions of silver nitrate with some substituted neopentyl bromides. Bender M yron L., Robbins H a r r y, J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 8, 1699—1702 (англ.).

При взаимодействии AgNO<sub>3</sub> с 2,2-диметил-1,3-дибромпропаном (I), 2,2-диметил-3-бромпропанолом (II) и 2,2-диметил-3-ацетокси-1-бромпропаном (III) в 70%-ном водн. этаноле единственным продуктом р-ции является 2-метилмасляный альдегид (IV), образующийся со следующими выходами (в %): из I 16, II 46, III 21. Кинетич. измерениями в интервале т-р 90—110° установлено, что скорость р-ции I, II, III и 1-бром-2,2-диметилпропана (V) с AgNO<sub>3</sub> пропорциональна конц-ии галоида и конц-ии AgNO<sub>3</sub> в первой степени. В случае III наблюдаются небольшие отклонения от второго порядка в начале р-ции, а затем наблюдаемое значение *k*<sup>III</sup> сохраняет постоянство, причем *k*<sup>III</sup> = *k*<sup>II</sup>, что объясняется быстрым гидролизом III в II, протекающим в начале р-ции. Для расчета энергии активации (*E*, ккал/моль) для III были приняты значения *k*<sup>III</sup>, полученные из начальных данных. Значения *E* составляют: I 23,0 ± 0,7, II 23,7 ± 0,7, III 24,0 ± 1,2, V 22,5 ± 1,3. Для объяснения превращения II—IV авторы предполагают, что II при взаимодействии с Ag<sup>+</sup> отщепляет Br<sup>-</sup> и образует карбониевый ион, изомеризующийся в (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>OH)-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C<sup>+</sup> (VI). VI превращается в IV по схеме: VI → —H<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C = CHOH—IV. В случае I предполагается, что перегруппировка имеет место одновременно

с отделением Br<sup>-</sup> и приводит к образованию 1-бром-2-метилбутена-2, быстро гидролизующегося в соответствующий спирт, который в кислых условиях изомеризуется в альдегид. При р-ции I, II, III с AgNO<sub>3</sub> в течение недели не наблюдалось образование 2,2-диметилпропандиола-1,3 или каких-либо олефинов.

И. Моисеев

**7911. Кинетика реакций ацилхлоридов. II. Механизм гидролиза сульфохлоридов. III. Гидролиз фосфинхлоридов.** Холл (Kinetics of reactions of acyl chlorides. II. Mechanisms of hydrolysis of sulfonyl chlorides. III. Hydrolysis of phosphiny chlorides. Hall H. K., Jr, J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 7, 1450—1454; J. Organ. Chem., 1956, 21, № 2, 248—249 (англ.).

**Сообщение II.** Изучена кинетика р-ции гидролиза и амидирования ряда сульфохлоридов общей ф-лы RSO<sub>2</sub>Cl, где R = CH<sub>3</sub> (I), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (II), CH<sub>3</sub>O (III), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O (IV) и (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N (V). Опыты были проведены в воде и в 13,9% водн. диоксане; получены следующие значения энергии активации (в ккал) и энтропии активации (в энтр. ед.): I, 20,7, —8,2; II, 17,5, —13,4; III, 22,3, +7,0; V, 17,0, +15,0. По скорости р-ции в-ва располагаются в ряд: I < II ~ V < III, IV. Значительное ускорение р-ции I в присутствии OH<sup>-</sup> или пиперидина (VI) и большая реакционная способность II по отношению к нуклеофильным реагентам свидетельствует о протекании р-ции по механизму S<sub>N</sub>2. Скорость р-ции V не зависит от присутствия OH<sup>-</sup>, VI или пиперидина, но продуктом р-ции в последнем случае является 1,1-диметил-3,3-пентаметилсульфамид (VII), образовавшийся в результате атаки амина на промежуточный ион (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub><sup>+</sup> (механизм S<sub>N</sub>1). Механизм р-ции III и IV включает ионизацию по связи S—Cl, сопровождаемую быстрой нуклеофильной атакой на углерод. Из реакционной смеси III (0,115 моля) и VI (0,418 моля) в водн. диоксане был выделен 1-метилпирролидин в виде пикрата, т. пл. 226—230°, выход 19,6%. Аналогично IV дал, с выходом 20,0%, пикрат 1-этилпирролидина, т. пл. 184—184,5°. Из III (0,115 моля) и м-крезола (0,278 моля) в водн. диоксане в присутствии NaOH выделен м-метиланизол, выход 31,4%, т. кип. 170—184°, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5127. Из 0,104 моля V и 0,235 моля пиперидина получен VII с выходом 65,2%, т. пл. 55—56°.

**Сообщение III.** Изучена кинетика гидролиза N, N, N', N'-тетраметилфосфордиамидохлорида [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>POCl (VIII) в воде в присутствии различных нуклеофильных реагентов. Константа скорости р-ции при 0,6° равна 5,05·10<sup>-4</sup> сек<sup>-1</sup>, при 20° 52,0·10<sup>-4</sup>; энергия активации 18,8 ккал и энтропия активации —6,7 энтр. ед. Неизменяемость константы скорости в присутствии пирролидина, NaOH и смеси м-крезола и NaOH указывает на то, что гидролиз I идет по механизму S<sub>N</sub>1: VIII → [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>P<sup>+</sup> + O<sup>-</sup> → [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>POOH. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 3795. Г. Балуева

**7912. Кинетика реакций галоидных ацилов. V. Реакция ацилхлоридов с замещенными пиперидинами в бензоальном растворе.** Холл, Морган (Kinetics of reactions of acyl halides. V. Reactions of acyl chlorides with substituted piperidines in benzene solution. Hall H. K., Jr, Morgan P. W., J. Organ. Chem., 1956, 21, № 2, 249—250 (англ.).

С целью сравнения реакционной способности хлорангидрида диметилкарбаминной к-ты (I) и этилового эфира хлормуравьиной к-ты (II) в условиях, исключающих ионизацию, изучена р-ция I и II с пиперидином и его производными в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. I реагирует значительно медленнее II: р-ция 0,00248 М II с 0,0074 М 2-метилпиперидином (III) при 30° за 3 мин. проходит на 75%, а 0,00648 М I и 0,00957 М III за 200 мин. только на 14%. Следы воды (0,02%) не влияют на скорость р-ции. Полученные

результаты подтверждают наличие  $S_N1$ , механизма в исследованной ранее (см. РЖХим, 1957, 3795) р-ции гидролиза I.

Г. Валуева  
7913. Органические реакции в серной кислоте. Часть I. Гидролиз сложных эфиров. Лейстен (Organic reactions in sulphuric acid. Part I. Ester hydrolysis. Leisten J. A.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1572—1577 (англ.)

Крископич. методом показано, что мономолекулярный гидролиз  $C_6H_5COOCH_3$  (I) и  $C_6H_5COOC_2H_5$  (II) в конц.  $H_2SO_4$  происходит с разрывом ацил-кислородной связи по ур-нию  $C_6H_5COOCH_3 + 2H_2SO_4 = C_6H_5COOH_2^+ + HSO_4^- + CH_3HSO_4$  (показано, что в р-ре присутствует ион  $C_6H_5COOH_2^+$ , а не  $C_6H_5CO^+$ ).

Введение  $NO_2$ -группы в пара-положение I или II приводит к уменьшению скорости гидролиза в 60 раз, в то время как введение  $NO_2$ -группы в пара-положение в  $C_6H_5COOC_2H_5$  (III) приводит к увеличению скорости гидролиза в 200 раз. Отсюда следует, во-первых, то, что гидролиз I, II, III и их нитропроизводных есть р-ция мономолекулярная и, во-вторых, то, что в противоположность I и II гидролиз III протекает с алкил-кислородным разрывом связей. Описан криоскопич. метод измерения скоростей р-ций в р-рах  $H_2SO_4$ .

Р. Кудрявцев  
7914. Изомеризация алкилаллилсульфидов в алкилпропенилсульфиды под действием оснований. Механизм реакции. Тарбелл, Лаветт (The isomerization by base of alkyl allyl sulfides to alkyl propenyl sulfides. The mechanism of the reaction. Tarbell D. S., Lovett William E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 10, 2259—2264 (англ.)

Изомеризация  $CH_2=CHCH_2SR$  (Ia  $R=n-C_6H_{13}$ , Iб  $R=m\text{-}C_4H_9$ ; Ia  $R=аллил$ ) в  $CH_3CH=CHSR$  (IIa  $R=n-C_6H_{13}$ , IIб  $R=m\text{-}C_4H_9$ , IIв  $R=CH=CH-CH_3$ ), идущая при кипячении Ia, Iб и Iв со спирт. р-ром  $NaOC_2H_5$  протекает с промежуточным образованием карбаниона (III) по схеме:  $CH_2=CHCH_2SR \xrightarrow{NaOC_2H_5} \rightleftharpoons (CH_2CHCH_2SR)^- \xrightarrow{CH_3OH} CH_3CH=CHSR$ . Это следует из того, что при изомеризации Ia в IIa в р-ре  $C_2H_5OD$  в продукте р-ции оказалось более одного атома D. Если бы отщепление атома H и присоединение атома D в молекуле Ia происходило синхронно, то в IIa не могло бы оказаться более одного атома. Ia и Iб получены обработкой соответствующих меркаптидов натрия  $CH_2=CHCH_2Br$ , выход Ia 80%, т. кип. 78—78,5°/9—10 мм,  $n_D^{20}$  1,4688,  $d_4^{20}$  0,8626, выход Iб 54%, т. кип. 139—141,5°,  $n_D^{20}$  1,4638,  $d_4^{20}$  0,8479.

Изомеризация Ia и Iб проводилась при кипячении с 3,7 M р-ром  $C_2H_5ONa$  в  $C_2H_5OH$  в течение 12 час. При этом получены IIa (выход 61%, т. кип. 79,5—80,5°/9,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4760,  $d_4^{20}$  0,8646) и IIб (выход 66%, т. кип. 139,1—140,8,  $n_D^{20}$  1,4700,  $d_4^{20}$  0,8522), идентифицированные также в виде сульфилминнов, с т. пл. 74—82° и 93,5—95,5° (разл.) соответственно. Изомеризация Iв проводилась аналогично трехкратной обработкой  $C_2H_5ONa$  в р-ре абс.  $C_2H_5OH$ , получен IIв, т. кип. 62,9—63,2°/38 мм,  $n_D^{20}$  1,5108,  $d_4^{20}$  0,9012. Строение IIa, IIб и IIв подтверждено превращением в соответствующие насыщ. сульфиды при гидрировании над Pd/C. Получены  $n-C_6H_{13}S-n-C_6H_7$  (выход 72%, т. кип. 78,8—79,5°/9 мм,  $n_D^{20}$  1,4554),  $m\text{-}C_4H_9S-n-C_6H_7$  (выход 35%,  $n_D^{20}$  1,4458) и  $(n-C_6H_7)_2S$  ( $n_D^{20}$  1,4473; сульфилминн, т. пл. 110—111,5°). Превращение Iв в IIв сопровождается образованием  $CH_2=CH-CH(SH)-CH_2-SH=CH_2$ .

При изомеризации Ia в IIa под действием  $C_2H_5ONa$  в

р-ре  $C_2H_5OD$  получено 34,8%  $C_6H_{13}S$ , 48,0%  $C_6H_{17}DS$ , 15,6%  $C_6H_{16}D_2S$ , 0,47%  $C_6H_{15}D_3S$  и <0,05%  $C_6H_{14}D_4S$ . Вторичным обменом IIa в условиях р-ции можно пренебречь.  $C_2H_5OD$  получен при кислотом гидролизе  $(C_2H_5O)_2C$  под действием  $D_2O$ , выход 53%, т. кип. 77—78°,  $n_D^{20}$  1,3620,  $d_4^{25}$  0,804.

Р. Кудрявцев  
7915. О взаимодействии 1-апокамфанкарбоновой кислоты с азотистоводородной кислотой. Куреванов Д. Н., Витт С. В., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 13, 2509—2512

Изучен механизм р-ции Шмидта на примере апокамфанкарбоновой-1 к-ты (I). Образование в этом случае исключительно апокамфиламина-1 (выход 94%) и отсутствие побочных р-ций объясняется невозможностью образования из I плоского иона карбония. Таким образом, образование кинетически независимого иона карбония не является во всех случаях обязательной промежуточной стадией р-ции Шмидта. Разработан удобный метод синтеза I р-цией кетониновой к-ты с  $N_2H_4$ , выход I 83%, т. пл. 217,5—218,5°.

М. Вольшин  
7916. Пиролиз амидов. Дейвидсон, Картен (The pyrolysis of amides. Davidson David, Karten Marvin), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 5, 1066—1068 (англ.)

Авторы предлагают вместо существующих двух схем пиролиза амидов (а. с образованием нитрила и воды и б. с образованием нитрила, карбоновой к-ты и  $NH_3$ ) единую схему: 1. Отщепление 1 молекулы  $NH_3$  из 2 молекулы амида с образованием нестойкого изоимида  $RCOOC(=NH)R$ . 2. Изомеризация изоимида в имид. 3. Пиролиз имида с образованием нитрила и карбоновой к-ты. 4. Аммонолиз карбоновой к-ты с образованием амида и воды. Стадии (1) и (2) легко протекают уже при 200°, причем в случае применения пропонамида (I) и изобутирамида (II) соответствующие амиды были выделены и идентифицированы. Если пиролиз низших алифатич. амидов и бензамида (III) ведется при их т-рах кипения, то разложение идет по схеме (б), однако только фенилацетамид (IV) разлагается с выделением большого кол-ва воды и нитрила по сравнению с кол-вом к-ты. Авторы объясняют это обстоятельство тем, что весь  $NH_3$ , выделившийся в стадии (1), израсходован в стадии (4). Стадия (4) была доказана кипячением эквимолекулярных кол-в  $CH_3CONH_2$  (V) с  $C_6H_5COOH$  (VI), при котором получены III,  $CH_3COOH$  (VII), ацетонитрил и вода, причем выделения  $NH_3$  не наблюдалось. Авторы не исключают в данном случае и другого пути взаимодействия: из V и VI образуется N-ацетилбензамид (VIII) и вода; последний разлагается VIII на III и VII. Установлено, что присутствие к-т при пиролизе амидов каталитически ускоряет обменную р-цию с аминами и, напр., V с *n*-толуидином (IX) образует в присутствии VII ацето-*n*-толуидид (X), а при отсутствии VII обмен не идет. По схеме (1)—(4) идет также превращение диамидов в нитрилоксикислоты, наряду с которыми образуются дикарбоновые к-ты и динитрилы. Пиролиз велся в течение 3—5 час. при т-ре кипения амидов с одновременной отгонкой легколетучих продуктов р-ции (нитрилов, воды). Если нитрил во время пиролиза не отгонялся, его выделяли из реакционной смеси перегонкой с водяным паром. К-ты оттитровывались 2 M р-ром  $NaOH$ . Непрореагировавшие амиды (III, IV) были идентифицированы. Приведены амид, время пиролиза в час., т-ра пиролиза, выходы  $NH_3$ , нитрила и к-ты в молях на 1 моль исходного амида, отношение выхода нитрила к выходу к-ты: V, 3,5, 217—220°, 0,096, 0,058, 0,048, 1,2; I, 3,5, 217—226°, 0,12, 0,15, 0,11, 1,3; II, 3, 213—220°, 0,11, 0,13, 0,13, 1,0; бутирамид, 3,5, 217—227°, 0,18, 0,19, 0,17, 1,1; капроамид (XI), 5, 207—252°, 0,25, 0,37, 0,31, 1,2; XI, 2,5, 216—252°, 0,17, 0,18, 0,18, 1,0; III, 3,5, 228—284°, 0,26, 0,33, 0,32, 1,0; IV, 4,5, 244—

729°, 0,19, 0,5, 0,19, 2,6. Кипячением 1 г I (2 часа) получено 49 мг дипропионимида (т. пл. 154°). В аналогичных условиях получено 12 мг диазобутиримид (т. пл. 174°). Кипячением 1,1 г V с 0,6 г IX (15 мин.) в присутствии 0,001 моля VII получен X, выход 67%, т. пл. 146°. Кипячением 29,5 г V с 61 г VI (3,5 часа) получено из отгона при пирролине VII (выход 71%), ацетонитрил (выход 16%) и вода (13%); из остатка в реакционной колбе перегонкой с водяным паром выделено 4% бензонитрила, 46% III и 32% исходной VI.

В. Райгородская

**7917. Аномальные реакции расщепления по Гофману. Уэйнсток** (Anomalous Hofmann elimination reactions. Weinstock Joseph), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 5, 540—542 (англ.)

Распад гидроокиси 3-фенилпропилтриметиламмония (I) при нагревании (120—130°) в вакууме происходит главным образом с образованием 1-фенилпропилена (II) и небольших кол-в (9%) 3-фенилпропилена (III). Кол-во III возрастает до 13% при снижении времени контакта, при проведении р-ции в водн. р-ре щелочи 36%. В отсутствие NaOH в водн. р-ре р-ция не наблюдается в течение 32 час., это доказывает, по мнению авторов то, что водород в данном случае отщепляется из положения 2, для чего необходимо присутствие щелочи, а не из положения 3, активированного C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-группой, как в случае гидроокиси триметил-2-фенилдициклогексилсаммония (РЖХим, 1955, 37216). Предполагается, что непосредственным продуктом распада I является II, изомеризующийся в III под действием оснований. Полупериод изомеризации II → III в 0,1 н. р-ре NaOH при конц-ии II 1 M в этаноле составляет 25 час. при 100°. В условиях распада I в почти безводн. расплаве I ожидается большая скорость изомеризации за счет меньшей сольватации OH<sup>-</sup> и более высокой конц-ии последнего. На основании литературных данных сделан вывод о том, что продуктом элиминирования и декарбэтоксилирования этилата 3,3-дикарбэтокси-4-фенилбутилтриметиламмония (IV) (Ingold, Rogers, J. Chem. Soc., 1935, 722) является этиловый эфир 1-бензилдипропанкарбоновой к-ты (V). Предполагается, что превращение IV → V протекает через карбанион, образующийся при отщеплении COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-группы от IV под действием C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup>-иона.

И. Моисеев

**7918. Аминотилирование. Объяснение механизма и классификация реакции Манниха. Хельман, Опиц** (Aminomethylierung. Eine Studie zur Aufklärung und Einordnung der Mannich-Reaktion. Hellmann H., Opitz G.), Angew. Chem., 1956, 68, № 8, 265—272 (нем.; рез. англ., нем., франц.)

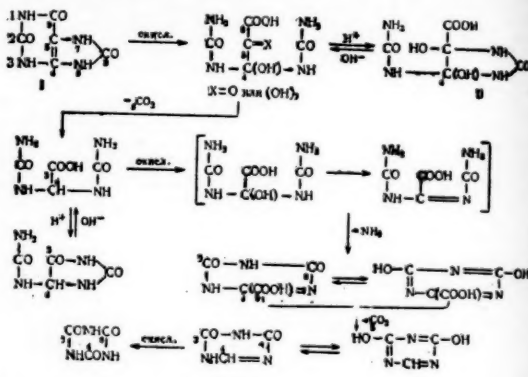
Обзор данных по механизму р-ции Манниха. По мнению авторов, в механизме р-ции Манниха в качестве аминотилирующего агента главную роль играет мезомерный аминотил-(карбониево-имониевый)-ион [R<sub>2</sub>N — CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Конденсация Манниха и транс-аминотилирование рассматриваются как спец. случаи общей р-ции аминотилирования. Показано, что в принципе все нуклеофильные соединения могут вступать в эту р-цию. Обсуждается механизм аминотилирования в зависимости от выбора в-в и условий р-ции.

Р. Кудрявцев

**7919. Новое истолкование механизма щелочного окисления мочевой кислоты. Бранденбергер** (A new concept of the alkaline oxidation of uric acid. Brandenberger H.), Experientia, 1956, 12, № 6, 208—210 (англ.; рез. нем.)

На основании ряда работ автора по изучению механизма щел. окисления мочевой к-ты (I) предлагается приведенная схема р-ции.

Уроксановая к-та имеет строение 4,5-диокси-4-карбокси-5-урейдоимидазолидона-2 (II), а не 2,2-диурейдомало



новой к-ты, как это считалось ранее (Behrend R., Liebigs Ann. Chem., 1904, 333, 141). Предыдущее сообщение см. РЖХимБх, 1956, 10273.

Р. Кудрявцев

**7920. Реакции карбоамидной группы. IV. Перегруппировка N-нитрозо-N-алкилациламидов. V. Скорость термического разложения N-нитрозо-N-алкилациламидов. Хейне, Бебенбург** (Über Reaktionen an der Carbonamidgruppe. IV. Die Umlagerung von N-Nitroso-N-alkylacylamiden. V. Der Verlauf der thermischen Zersetzung von N-Nitroso-N-alkylacylamiden. Heins Kurt, Bebenburg Walter V.), Liebigs Ann. Chem., 1955, 595, № 1, 55—68; 69—80 (нем.)

**Сообщение IV.** Исследована кинетика перегруппировки (II) некоторых N-нитрозо-N-алкилациламидов RCON(NO)R' (I) в диазоэфиры в р-рах диоксана и кислоты при 60—100° и измерена скорость кислотного гидролиза ненитрозированных амидов RCONHR' в 0,1 н. водн. р-ре H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 100°. Значения констант скорости П были вычислены из эксперим. данных по скорости выделения N<sub>2</sub> в предположении, что П является самой медленной из р-ций, протекающих при термич. разложении I. Кинетически П является р-цией первого порядка, скорость П возрастает в следующем ряду R' (при R = CH<sub>3</sub>): CH<sub>3</sub> < n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> < изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, а скорость гидролиза падает в том же порядке в соответствии с ростом индуктивного электронооталкивающего эффекта группы R'. Отмеченное влияние R' на скорость П объясняется большей поляризуемостью связи N — N по сравнению с C — N за счет частичной дивалентности связи N — N, и вследствие этого большим влиянием R' на нуклеофильную активность О в NO-группе, чем на электрофильную активность С-атома в CO. Отсутствие влияния заместителей в бензольном кольце арилнитрозоамидов (Hey D. H. и др., J. Chem. Soc., 1952, 4657) объясняется тем, что в этих соединениях кислородный атом NO-группы достигает максим. нуклеофильной активности, не изменяющейся при дополнительной поляризации. Параметры ур-ния Аррениуса (Е кал/моль, lg V) для П составляют: при R = CH<sub>3</sub>, R' = n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 29 000, 14,7; при R = CH<sub>3</sub>, R' = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 29 690, 14,7; при R = CH<sub>3</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 22 760 и 12,9. N-нитрозо-N-метил-бутилацетамид (II) подвергается заметному распаду лишь при 60—70°, что объясняется высокой стабильностью образующегося в этом случае диазоэфира. N-нитрозоацетаминнокоричная к-та чрезвычайно неустойчива, кристаллы, выпадающие из эфир. р-ра, взрываются даже на холоду. Этиловый эфир N-нитрозоацетаминнокротоновой к-ты претерпевает глав-



ным образом денитрозирование. N-нитрозо-N-аллил-ацетамид (III) разлагается со взрывом при выделении из эфирного р-ра. Неустойчивость III возможно связана с предварительной миграцией двойной связи. При нитрозировании N-н-бутилтрихлорацетамида (IV) получены лишь продукты разложения, что рассматривается как свидетельство быстрой перегруппировки IV. Разложение N-нитрозометилмочевины наблюдается лишь при 126°. На основании полученных результатов сделан вывод об ускорении р-ции электроноакцепторными и замедлении электронодонорными группами в ацильном остатке, что находится в противоречии с порядком для арилпроизводных:  $-\text{COCH}_3 < \text{COOC}_2\text{H}_5 < < \text{COCH}(\text{CH}_3)_2$  (см. ссылку выше и Huisgen R., Krause L., Liebigs Ann. Chem., 1951, 574, 157). В дополнение к описанным ранее методам (РЖХим, 1954, 32327), нитрозированием соответствующих амидов в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  или эфире (15 г в-ва на 60 мл эфира при т-ре ниже 0°) получены следующие N-нитрозо-N-алкилацетамиды (в скобках т. кип. в °C/мм): N-нитрозо-N-изо-амилпропионамид (73—76/7), N-бутилпропионамид (63—65/6), N-бутилбутирамид (72—76/7), -3-хлорэтилацетамид, -3-оксипропилацетамид, циклогексилацетамид, I ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{изо-C}_5\text{H}_7$ ), II и III. И. Моисеев

Сообщение V. Исследовался термический распад I, где  $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$  (Ia);  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{C}_3\text{H}_7$  (Ib);  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{изо-C}_5\text{H}_7$  (Iв);  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{C}_4\text{H}_9$  (Iг);  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{трет-C}_4\text{H}_9$  (Iд);  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{изо-C}_5\text{H}_{11}$  (Iе);  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (Iж);  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (Iз);  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$  (Iи);  $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{R}' = \text{C}_4\text{H}_9$  (Iк);  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{изо-C}_5\text{H}_{11}$  (Iл). Предложен механизм р-ции, предполагающий промежуточную перегруппировку в соль диазона  $\text{RCOON} = \text{NR}'$  (V) с последующим образованием водородной связи (за счет  $\alpha$ -водородного атома радикала  $\text{R}'$ ), отщеплением  $\text{N}_2$  и образованием сложного эфира. Побочно идет свободно-радикальный распад V. При кипячении смеси Ia и Iг произошел обмен радикалами и получены метилацетат и бутилацетат (VI), хотя из Iк и Iл получены только бутилбутират и изоамилпропионат. К-ты ускоряют р-цию. Так Iг при нагревании с 20%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  дает бутанол-2 и VI. С  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  (48 час., 0°) Iг дает смесь трихлорацетатов бутанола-1 и бутанола-2, но с  $\text{CH}_3\text{COOH}$  Iг при 20° не изменился даже через 3 мес. Нагревание Iг с этанольным р-ром  $\text{H}_2\text{SO}_4$  приводит к образованию диэтилового, этил-етер-бутилового и этил-бутилового эфиров. Если  $\text{R}'$  не имеет  $\alpha$ -водородного атома, то сложные эфиры, не образуются. Так Iв при 40—50° распадается на  $\text{CO}_2$  (3—4%), пропилен (30—40%),  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (60—70%) и изопропилацетат (8—10%), а Iд совсем не образует соответствующего ацетата [найлены  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и немного  $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ ]. При разложении Iв и Iд в ароматич. р-рителях алкилирование последних не идет, а N-нитрозо-N-арил-ацетамиды к такой р-ции способны. Разложением Iк и Iл получен  $\text{C}_5\text{H}_8$  и соответственно 3-хлор- или 3-оксипропилацетаты. Разложение Iв, Iд и Iж в  $\text{CH}_2 = \text{CHCN}$  (VII) вызывает незначительную полимеризацию VII, что подтверждено ИК-спектром. Ia, Ib, Iг и Iе полимеризацию VII не вызывают. При распаде Iи получены  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и полимер. Сообщение III см. РЖХим, 1955, 55166. А. Кост

7921. Реакции с  $\text{N}^{15}$ . XIX. К строению калиевой соли фенилантидиазотата. Клузиус, Хюрцелер (Reaktionen mit  $^{15}\text{N}$ . XIX. Zur Konstitution des Kaliumphenyl-antidiazotats. Clusius Klaus, Hürzeler Hans), Helv. chim. acta, 1955, 38, № 7, 1831—1833 (нем.)

Фенилантидиазотат калия (I), полученный из  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{N}^{15}\text{Cl}$  (II) или  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^{15} = \text{NCl}$  (III) сплавлением с КОН, восстанавливался в фенилгидразин (IV), изотопный состав которого соответствовал исходному II

или III, а также IV, полученному непосредственным восстановлением II или III. Эти результаты показывают, что обмен между атомами азота при сплавлении II или III с КОН не происходит. Для получения I р-р II (из 2,3 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^{15}\text{H}_2$  в 10 мл 18%-ной  $\text{HCl}$  и 1,7 г  $\text{NaN}^{15}\text{O}_2$  с 3,28 ат. %  $\text{N}^{15}$ ) или III (из  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^{15}\text{H}_2$  с 2,23 ат. %  $\text{N}^{15}$  и  $\text{NaNO}_2$ ) кипятился с 30 г КОН и 10 мл воды до затвердения, продукт растворялся в 30 мл горячей воды, I очищался осаждением эфиром из спирт. р-ра, выход 63%. 1,5 г I в 30 мл воды восстанавливались 35 г 4%-ной  $\text{Na/Hg}$ . IV извлекался эфиром и перегонялся в высоком вакууме при 80°, выход ~50%. Для определения изотопного состава IV восстанавливался  $\text{Zn}$  пылью до  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  и  $\text{NH}_3$ . Сообщение XVIII, см. РЖХим, 1956, 77499. В. Майминд

7922. Самопроизвольное расщепление на оптические антиподы 2,4-диоксо-3,3-диэтил-5-метилпиперидина. Фоглер, Кофлер (Spontane Spaltung von 2,4-Dioxo-3,3-diäthyl-5-methylpiperidin in die optischen Antipoden. Vogler K., Kofler M.), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 5, 1387—1394 (нем.)

После того, как случайно обнаружилась небольшая опич. активность взятого из произ-ва синтетич. 2,4-диоксо-3,3-диэтил-5-метилпиперидина (I), были поставлены опыты по «самопроизвольному» расщеплению I. Путем многократной перекристаллизации неактивного I из воды, ацетона, этилацетата, хлороформа, бутанола, этанола или метанола удается получать оптически активный I. Напр., 600 г I растворены в 650 мл ацетона, через 8 час. при 0° выпало 250 г кристаллов,  $[\alpha]^{20}_D + 7,2 \pm 1^\circ$  (с 3; вода); после восьмой перекристаллизации вес составил 90 мг,  $[\alpha]^{20}_D + 67,7^\circ$  (оптическая чистота ~50%). Для получения оптически чистого I взяты 20 кг рацемата I, из которых после 400 перекристаллизаций выделено 3 г (+)-I, т. пл. 82—86° (испр.),  $[\alpha]^{20}_D + 124 \pm 0,5^\circ$  (с 5; вода) и 4 г (-)-I,  $[\alpha]^{20}_D - 118 \pm 0,5^\circ$  (с 5; вода). Путем определения диаграмм плавления показано, что (+)-I и (-)-I образуют смешанные кристаллы. Определена скорость рацемизации (-)-I; время полурацемизации составляет в 1 час при 50° в воде 260, в 0,1 н.  $\text{HCl}$  123, в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  36. В 1 н.  $\text{NaOH}$  и 3н.  $\text{NH}_3$  при 20° рацемизация идет мгновенно. (+)-I действует гипнотически несколько сильнее (-)-I. В. Потапов

7923 К. Органическая химия. Изд. 6-е расшир. Шленк (Organische Chemie. 6 erw. Aufl. Schlenk Wilhelm. Berlin, Walter de Gruyter and Co., 1954, 283 S., ill.) (нем.)

7924 К. Органическая химия (Учебник для высшей школы). Часть 2. Ждярекий, Тройна (Organická chemie (Učební texty vysokých škol.). 2. část. Zďárský Josef, Trojna Milan. Praha, SPN, 1955, s. 339—721, [1] s., il., 27. 90 (Kčs.) (чеш.)

7925 К. Органическая химия. Том 1. Простые двухвалентные функции. Том 2. Двухвалентные функции (продолжение). Альдегиды и кетоны полифункциональные и со смешанными функциями, углеводы. Том 3. Трехвалентные функции. Том 4. Многоосновные кислоты и кислоты со смешанными функциями. Органические производные окиси углерода и угольной кислоты, гетероциклические соединения. Келле (Chimie organique. (Certificat de chimie générale. Vol. 1. Fonctions bivalentes, simples. Vol. 2. Fonctions bivalentes, suite. Aldéhydes et cétones à fonctions répétées et à fonctions mixtes, glucides Vol. 3. Fonctions trivalentes. Vol. 4. Acides à fonctions répétées et à fonctions mixtes. Dérivés organiques de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique, composés hétérocycliques. Quélet Raymond. Paris, C. Hermant, 1955, ill.) (франц.)

7926 К. Механизмы органических реакций. Хауптман (Mecanismos de reacões orgânicas.

Hauptman Heinrich. Rio de Janeiro. Liv. Agir, 1955, 136. p., il., 80 Cr.) (порт.)

7927 Д. Часть I. Влияние строения и растворителя на реакцию  $\gamma$ -бромспиртов и родственных соединений со щелочью. Часть II. Доказательство строения 5-оксимино-3,7,7-триметил-бицикло-[4,1,0]-гептен-3-она-2; синтез 2,5,6-триметил-4-нитрозотропона и родственных соединений. Часть III. Попытка синтеза 2-нитрозотропона. Никкерсон (Part I. Structural and solvent effects in the reaction with alkali of gamma-bromoalcohols and related compounds, Part II. A structure proof of 5-oximino-3,7,7-trimethylbicyclo-[4.1.0]-hept-3-ene-2-one; the synthesis of 2,5,6-trimethyl-4-nitrosotropone and related compounds, Part III. The attempted synthesis of 2-nitrosotropone. Nickerson Richard Gorham. Doct. diss. Northwestern Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 11, 2017—2018 (англ.)

7928 Д. Роль некоторых пространственных факторов в реакции Дильса—Альдера. Спакман (Some steric factors in the Diels—Alder reaction. Spackman Kathryn Glauser. Doct. diss., Univ. Michigan, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 11, 2020—2021 (англ.)

Изучены аддукты антрацена с замещ. малеиновым ангидридом и замещ. фумаровой к-той. На основании спектрофотометрич. измерений установлены константы равновесия и скорости р-ции. Я. К.

7929 Д. Перегруппировки свободных радикалов при декарбонилировании альдегидов. Кауэр (Free radical rearrangements in the decarbonylation of aldehydes. Kauer James Charles. Doct. diss., Univ. Illinois, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 11, 2014 (англ.)

Исследовано инициированное *tert*-бутилперекисью (I) декарбонилирование  $\beta$ -замещ. пропионовых альдегидов (IIA) при 140°. При декарбонилировании  $\beta$ -*n*-анизил- $\beta$ -фенил-ПА (II) миграция ароматич. групп не наблюдается.  $\beta$ -Дейтерозамещ. II распадается с образованием 28% от теории CO и 29% 1-дейтеро-1-*n*-анизил-1-фенилэтана, обмен и миграция дейтерия не имеют места. На основании полученных результатов и энергий диссоциации связей различие в тенденции к перегруппировке между  $\beta$ -*n*-анизил- $\beta$ -фенилэтил- и неопентил- (III) радикалами объясняется большим отталкиванием заместителей при  $\beta$ -углероде в III. При декарбонилировании  $\beta$ -*n*-нитрофенил- $\beta$ , $\beta$ -дифенил-ПА (IV) получено 11% CO и 3,3% 2-*n*-нитрофенил-1,1-дифенилэтана, образование которого объясняется миграцией в радикале *n*-нитрофенильной группы, другие мономерные нитроуглеводороды при этом не обнаружены. При декарбонилировании  $\beta$ , $\beta$ , $\beta$ -трифенил-ПА (V), кроме 1,1,2-трифенилэтана (VI), образуется трифенилэтилен и 3,3-дифенил-1-инданон (VII). Образование VII объясняется атакой  $\beta$ , $\beta$ , $\beta$ -трифенилпропионилрадикалом орто-позиции одной из своих фенильных групп. Низкая степень декарбонилирования V объясняется малой длиной радикальной цепи (1—2 звена). Полный распад V наблюдается лишь в присутствии больших кол-в I и при дефлегмации продуктов, конденсирующихся выше 100°. Продукты р-ции и продукты разложения I (*tert*-бутиловый спирт и ацетон) не тормозят р-цию, последние настолько снижают т-ру дефлегмации, что скорость декарбонилирования понижается. И. Момсеев

См. также: Строение органич. соед. 7155—7157, 7164, 7201, 7233, 7264, 7285, 7967, 7974—7977, 8010, 8023, 8033, 8074, 8144, 8169, 8176, 8177, 8228, 8236. Реакционная способность 7159, 7161, 7652—7654, 7983, 7997, 8158, 8300. Механизмы и кинетика р-ций 7164, 7513, 7517, 7520, 7522, 7530—7535, 7540—7545, 7588, 7591, 7609—7613,

7615, 7619, 7620, 7959, 7965, 7992, 7993, 8011, 8037, 8107, 8117, 8157, 8170, 8173, 8198, 8307, 8308, 8312, 8315, 8593, 8830. Др. вопр. 7104, 7117, 7445. Документация 7104.

## СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редакторы: М. А. Атабекова, Н. С. Вулфсон, В. М. Дубинин, В. А. Загоревский, Я. Ф. Комиссаров, Г. Я. Кондратьева, П. Ф. Луценко

7930. Органическая химия в Исследовательской Химической Лаборатории. Джонс (Organic chemistry at the C. R. L. Jones J. Idris), Chem. Prod., 1956, 19, № 4, 147 (англ.)

Краткое сообщение о некоторых работах по конденсации CO<sub>2</sub> с окисью этилена, хроматографич. разделению органич. в-в и исследованиях соединений с мечеными С-атомами, проводимых в органич. секции Исследовательской Химической Лаборатории Департамента научных и промышленных исследований (Chemical Research Laboratory, Department of Scientific and Industrial Research, CRL, DSIR) в Теддингтоне (Англия). Г. Кондратьева

7931. Новые методы препаративной органической химии. П. Кетен в препаративной органической химии. Квэдбек (Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie. II. Keten in der präparativen organischen Chemie. Quadbeck G.), Angew. Chemie, 1956, 68, № 11, 361—370 (нем.)

Обзор р-ций кетена со спиртами, аминами, тиоспиртами, карбоновыми к-тами, галогидными соединениями, минер. к-тами, HCN, эфирами, металлоорганич. соединениями, CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, кетонами, кетеном; р-ция присоединения кетена по СО- и С = С-связи, С-ацетилирование кетеном. Приведены примеры синтеза CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *tert*, N-ацетилглюкозамина, формилацетата, изопропилацетата,  $\beta$ -бутиролактона, сорбиновой к-ты. Изображена и кратко описана аппаратура для этих синтезов. См. РЖХим, 1956, 54368. И. Цветкова

7932. Каталитическое гидрирование в присутствии меди Ренея. Жадот, Брен (L'hydrogénation catalytique en présence de cuivre-Raney. Jadot J., Braine R.), Bull. Soc. roy. sci. Liège, 1956, 25, № 1, 62—78 (франц.)

Приведены результаты изучения каталитич. свойств меди Ренея (MP). Активность MP зависит от условий ее приготовления. Наиболее активную MP получают, если к р-ру 60 г NaOH в 140 мл дистил. воды при 50° и перемешивании прибавляют (20 мин.) замельченный (325 меш) сплав Декарда. Перемешивание и нагревание продолжают еще 50 мин., охлаждают, помещают в стакан (60 × 5 см) и при перемешивании пропускают через катализатор ток воды (15 л на 15 г MP) и ток H<sub>2</sub>, промывают затем 2 × 100 мл спиртом, 3 × 100 мл ацетоном, хранят под ацетоном. Активность сохраняется 15 дней, затем падает. MP пригодна для гидрирования: 1) алифатич. альдегидов и кетонов до соответствующих спиртов (150—200°, 180—200 ат, 100%, ацетон, диизопропилкетон, масляный альдегид, циклогексанон); 2) жирноароматич. альдегидов и кетонов, в которых двойная связь сопряжена с СО; они гидрируются до спиртов с насыщ. боковой цепью; 3) ароматич. альдегиды и кетоны, в которых СО сопряжена с ядром, могут быть в зависимости от условий гидрированы до спиртов или до углеводов; 4) нитрилы гидрируются до аминов, только если CN-группа сопряжена с ароматич. ядром; 5) сложные эфиры подвергаются только гидрогенолизу; 6) фенол не гидрируется,  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолы превращаются в тетралин и  $\beta$ -тетралол; 7) ароматич. мономитросоединения превращаются в амины; 8) динитросоединения в зависимости от условий могут быть превращены в нитроанилины или диамины; 9) бензол, нафталин,

фенантрин не гидрируются даже в жестких условиях; 10) фурфулор может быть превращен как в фурфуроловый спирт, так и в силван. Е. Алексеева

7933. Хлорокись фосфора как катализатор этерификации. К л о з а (Phosphoroxchlorid als Veresterungskatalysator. K l o s a J o s e f), Arch. Pharmazie, 1956, 289/61, № 3, 125—127 (нем.)

Дан краткий обзор по катализаторам этерификации: исследовано каталитич. действие  $\text{POCl}_3$  в этой р-ции. К р-ру или суспензии к-ты в 3—5-кратном весовом кол-ве спирта прибавляют 3—5%  $\text{POCl}_3$  от веса к-ты (20—30 мин., 30—40°), кипятят 2—3 часа или оставляют стоять 1—3 дня. Выход эфиров 90—95%. Р-ция исследовалась со следующим  $\text{RON}$  и  $\text{R'COOH}$ :  $\text{RON}$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n$ - и  $iso$ - $\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $n$ - и  $iso$ - $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ,  $\text{R'COOH}$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n$ - $\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $n$ - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $o$ - $\text{HOC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$ . И. Горбачева

7934. Органические реакции в жидком аммиаке. А м а г а с а (液安を利用する有機化学. 天笠正孝), 化学と工業, Karaky to kōgō, Chem. and Chem. Ind., 1956, 9, № 1, 15—25 (япон.)

Обзор. Библ. 22 назв. И. Ц. 7935. Нитрильборфторид как нитрующий агент. О л а, К у н (Nitrilborofluoride as a nitrating agent. O l á h G., K u h n S.), Chemistry and Industry, 1956, № 4, 98 (англ.)

Нитрильборфторид ( $\text{I}$ )  $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$  использован для нитрования  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , 1- $\text{F}$ -2,5- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ , а также парафинов и других алифатич. соединений. Так как  $\text{I}$  имеет свободный катион  $\text{NO}_2^+$ , авторы считают, что нитрование протекает по электрофильному механизму через катион  $\text{NO}_2^+$ . В. Загоревский

7936. Сильноразветвленные молекулы. II. Хлориды из три-трет-бутилкарбинола и его низших гомологов. Б а р т л е т т, С у э йн (Highly branched molecules. II. The chlorides from tri-*t*-butylcarbinol and its lower homologs. Bartlett Paul D., Swain Marguerite S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 10, 2801—2803 (англ.)

Диметилизопропил- ( $\text{I}$ ), диметилтретичнобутил- ( $\text{II}$ ), метилдитретичнобутил- ( $\text{III}$ ), триизопропил- ( $\text{IV}$ ), диизопропилтретичнобутил- ( $\text{V}$ ), изопропилдитретичнобутил- ( $\text{VI}$ ) и тритретичнобутилкарбинол ( $\text{VII}$ ) превращены в хлориды действием  $\text{HCl}$ -газа при 0°. Выходы хлоридов очень малы (6%) в несобности из наиболее разветвленных карбинолов; наряду с хлоридами образуются олефины, являющиеся основными продуктами р-ции. Хлориды весьма чувствительны к действию влаги и тепла; они не дают магниорганич. производных, а при гидролизе не образуют исходных карбинолов. Изучена кинетика отщепления  $\text{HCl}$  от хлоридов в 90%-ном ацетоне, причем показано, что большинство хлоридов не являются индивидуальными в-вами, а представляют смеси соединений. Следовательно, в процессе образования хлоридов из карбинолов легко происходит перегруппировка. Отщепление  $\text{HCl}$  от изученных сильно разветвленных хлоридов происходит значительно быстрее, чем от трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  ( $\text{VIII}$ ). На основании полученных результатов сделан вывод, что пространственный фактор имеет большое значение в процессах ионизации: наличие сильно разветвленной структуры как в карбинолах, так и в хлоридах, способствует ионизации. Ниже перечисляются исходный карбинол, его т. пл. в °С, число компонентов в хлориде, полученном от этого карбинола; после шифра каждого компонента (А, Б, В) приведены константа скорости (в  $\text{сек}^{-1} \times 10^4$ ) отщепления от него  $\text{HCl}$  в 90%-ном ацетоне при 25°, отношение этой константы к константе  $\text{VIII}$ , принятой за единицу, и содержание компонента в % в исследуемом хлориде:  $\text{VIII}$ , —, 1, 2, 58, —, —;  $\text{I}$ , —, 1 (т. кип. 67—68°/170 мм),

4,55, 1,8, —;  $\text{II}$  (гидрат), 15, 1 (т. пл. 130—132° в запаянном капилляре), 6,41, 2,5, —;  $\text{III}$ , 42—43, 2 (т. пл. 68—70°, разл. из  $n$ -пентана), А, 71900, 27900, 21; Б, 61, 24; 79;  $\text{IV}$ , т. кип. 90—92,5°/27 мм, л D 1,4554, 2, А, 650, 252, 6; Б, 13, 5, 94; В, т. кип. 47—59°/0,6—1 мм,  $n_{20}^D$  1,4550, 1,3300, 1280, 94;  $\text{VI}$ , т. кип. 62—64°/0,75 мм,  $n_{25}^D$  1,4632, 3, А, 130000, 50400, 40, Б, 11700, 450, 26, В, 500, 194, 22;  $\text{VII}$ , 112—113, 2, А, 7000, 2700, 63, Б, 350, 136, 25. Для хлоридов, полученных из  $\text{IV}$ — $\text{VII}$ , кинетич. исследование проводилось непосредственно в 90%-ном ацетоне, для остальных хлоридов — в более разб. р-рах ацетона с последующим пересчетом. Сообщение I см. J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 141.

А. Файнзильберг 7937. Исследование расщепления ацетиленовых  $\gamma$ -гликолей, получение  $\alpha$ -ацетиленовых спиртов и распространение метода. М о ж е, М а л е н, Б у а с ь е (Etude de la décomposition des  $\gamma$ -glycols acétyléniques, obtention des alcools  $\alpha$ -acétyléniques et extension de la méthode. M a u g é R., M a l e n C., B o i s s i e r J. R.), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 3, 425—428 (франц.)

Осуществлено расщепление ацетиленовых  $\gamma$ -гликолей при действии  $\text{CH}_3\text{ONa}$  с образованием  $\alpha$ -ацетиленовых спиртов и соответствующих альдегидов и кетонов. Р-ция применена к двутретичным, двутретичным, вторично-третичным и первично-третичным ацетиленовым  $\gamma$ -гликолам и распространена на ацетиленовые спирты общей ф-лы  $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{C} \equiv \text{CR}$ , последние при расщеплении дают  $\text{R}_1\text{R}_2\text{CO}$  и  $\text{R} - \text{C} \equiv \text{CH}$ , где  $\text{R} = -\text{CH}_2\text{NR}_1\text{R}_2$ ,  $- \text{C} \equiv \text{CC}(\text{OH})\text{R}_1\text{R}_2$  или  $-\text{CH}(\text{OR})_2$ . Через эфирный р-р  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  (из 48 г  $\text{Mg}$  и 200 г  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ) пропускают 4 часа  $\text{C}_2\text{H}_2$ , прибавляют при охлаждении  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$  в эфире (1:1), пропускают  $\text{C}_2\text{H}_2$ , через ~36 час. выделяют ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHONC} \equiv$ ) $_2$  ( $\text{I}$ ), выход 70 г, т. кип. 125—130°/12 мм. Получен также ( $n$ - $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHONC} \equiv$ ) $_2$  ( $\text{II}$ ), т. пл. 49—50°. 2 моля  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  разлагают 1 моль 3-метилпентин-1-ола-3, затем прибавляют 1 моль альдегида в эфире (1:1). Через ~36 час. выделяют  $\gamma$ -гликоль. Синтезированы  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{C}(\text{OH})\text{R}$  (перечисляются  $\text{R}$ , т. кип. в °С/мм):  $\text{C} \equiv \text{CCH}(\text{OH})\text{CH}_3$  ( $\text{III}$ ), 90—100/0,1;  $\text{C} \equiv \text{CCONHC}_2\text{H}_5$  ( $\text{IV}$ ), 130—140/20;  $\text{C} \equiv \text{CCONHC}(\text{CH}_3)_2$  ( $\text{V}$ ), 105—110/1;  $\text{C} \equiv \text{CCONH} \cdot (\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ , 110—120/0,05;  $\text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{OH}$  ( $\text{VI}$ ), 90—100/0,02,  $\text{C} \equiv \text{CCONHC}_6\text{H}_5$  ( $\text{VII}$ ), 135/0,1;  $\text{C} \equiv \text{CCN} \cdot \text{ONHCCl}_3$  ( $\text{VIII}$ ), 160—165/18. Смесь 0,5 моля гликоля и р-ра 0,5 г  $\text{Na}$  в нескольких мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  постепенно нагревают до 150° в вакууме; дистиллят, отогнанный до 40°, разгоняют при атмосферном давлении, выделяют кетон и  $\alpha$ -ацетиленовый спирт. Получены (перечисляются исходное соединение, его т. кип. в °С/мм или т. пл. в °С, продукт расщепления, его т. кип. в °С, выход в %):  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{C}(\text{OH})\text{C} \equiv \text{CC}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ , 120/15, т. пл. 54,  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{C}(\text{OH})\text{C} \equiv \text{CH}$ , 120, 60;  $\alpha$ -,  $\beta$ -ди-(1-оксикетоксисил)-ацетилен, т. пл. 109°, 1-ацетиленилциклооксанол-1, т. пл. 31° (нагревание до 180° в вакууме), 65;  $\text{I}$ , —,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHONC} \equiv \text{CH}$ , 120—130, 60;  $\text{II}$ , —,  $n$ - $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHONC} \equiv \text{CH}$ , 80—100/10, 40;  $\text{III}$ , —,  $\text{CH}_3\text{CHONC} \equiv \text{CH}$ , 105—110, —;  $\text{IV}$ , —,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHONC} \equiv \text{CH}$ , 124—128, —;  $\text{V}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHONC} \equiv \text{CH}$ , 45—50/20, —;  $\text{VI}$ , —,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONC} \equiv \text{CH}$ , 95—115, —; фенилуретан, т. пл. 62°;  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3) - \text{C}(\text{OH}) - \text{C} \equiv \text{CCN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , 121—123/20,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} - \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CH}$ , 117—124, >50;  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3) \text{C}(\text{OH})\text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ , т. пл. 88—89°,  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{C}(\text{OH})\text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{CH}$ , 58°/2, >50;  $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) - \text{C} \equiv \text{C}]_2$ , т. пл. 132;  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{CH}$ , 20/0,1, —,  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3) - \text{C}(\text{OH}) - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , 125—135/18,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{C} - \text{C} \equiv \text{CH}$ , 130—145, >50. VII при расщеплении взрывает. VIII не изменяется.

Е. Караулова 7938. Действие металлоорганических соединений на диэтиловый эфир мезоксаевой кислоты. Ф р е о н,



**Апри-Баш** (Action des dérivés organométalliques sur l'oxomalonalate d'éthyle. Fréon Pierre, Henry-Basch Erica, m-me), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 12, 1627—1629 (франц.)

Действием избытка  $\text{CH}_3\text{Li}$  или  $\text{CH}_3\text{MgX}$  ( $\text{X}$  = галогид) на  $\text{CO}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  (I) получен пентаметилглицерин, в случае  $\text{CH}_3\text{MgI}$  в бензоле выход 20%. Действие избытка  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  или  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  на I ведет к  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COH}$ , т. пл.  $164^\circ$  (Wilson I. M., J. Chem. Soc., 1951, 2297—2299). Другие алифатич. и ароматич. металлоорганич. соединения в подобных условиях не приводят к определенным продуктам. При действии алкиллития, магнийгалоидальклов или  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  на I (соотношение реагентов 1:1) не удалось выделить продуктов р-ции. И. Амбруш

**7939. Исследования в области несимметричных органических  $\alpha$ -окисей. XI. Изобутиловый эфир глицида и его превращения. Пономарев Ф. Г., Черкасова Л. Н., Чернышева Р. М., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 9, 1753—1757**

Изучены р-ции и превращения *изо*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$

(I) (синтез см. Пономарев Ф. Г., Попов С. Ф., Ж. общ. химии, 1950, 20, 2064). 10 г I и 40 мл 1%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  нагревают в запаянной трубке 3 часа при  $\sim 100^\circ$ , эфиром извлекают *изо*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CHONCH}_2\text{OH}$  (II), выход 53%, т. кип.  $218\text{—}220^\circ$ ,  $114\text{—}116^\circ/10$  мм,  $n_D^{20}$  1,4426,  $d_4^{20}$  1,0025. Без катализатора ( $100^\circ$ , 4 часа) I не гидратируется. Конденсацией 0,1 моля I и 1,3 г 25%-ного  $\text{NH}_3$  получен *изо*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CHONCH}_2\text{NH}_2$  (III), выход 50%, т. кип.  $92\text{—}93^\circ/5$  мм,  $n_D^{20}$  1,4439,  $d_4^{20}$  0,9024; пикрат, т. пл.  $116\text{—}118^\circ$  (из сп.). III с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Cl}$  в присутствии пиридина после обработки  $\text{H}_2\text{SO}_4$  дает бензолсульфонпроизводное, т. пл.  $90\text{—}92^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Из 0,1 моля I и 0,3 моля  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  получают 62% *изо*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CHONCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (IV), т. кип.  $111\text{—}112^\circ/10$  мм,  $n_D^{20}$  1,4350,  $d_4^{20}$  0,8881; бензолсульфонпроизводное, т. пл.  $75\text{—}76^\circ$ . Строение IV доказано встречным синтезом из 4 г *изо*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CHONCH}_2\text{Cl}$  и 5,2 г  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  (нагревание 3 часа,  $\sim 100^\circ$ ) с выходом 49%. К 4,5 г абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$  прибавляют 1 каплю  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (V) и 3 г I, через 2 часа ( $-10^\circ$ ) перегонкой в вакууме выделяют *изо*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CHONCH}_2\text{OCH}_3$ , выход 55%, т. кип.  $100\text{—}103^\circ/25$  мм,  $n_D^{20}$  1,4235,  $d_4^{20}$  0,9414. К смеси 55 г ацетона и 0,16 г постепенно прибавляют 11 г I, через 24 часа ( $20^\circ$ ) получают 47,5%  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9)\text{O})$  (VI), т. кип.  $192\text{—}194^\circ$ ,

$127\text{—}129^\circ/67$  мм,  $n_D^{20}$  1,4180,  $d_4^{20}$  0,9285. 5%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  VI омыляется, давая ацетон и II. I изомеризуется над  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $300^\circ$ ) в *изо*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$  (VII), выход 65%, при этом образуется также немного *изо*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{COCH}_3$ . Образование VII подтверждено окислением  $\text{KMnO}_4$  в *изо*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$   $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ . Сообщение X см. РЖХМ, 1957, 4255.

И. Цветкова

**7940. Реакции простых кетолов с 2,4-динитрофенилгидразином. Рейх, Самуэлис** (The reaction of simple ketols with 2,4-dinitrophenylhydrazine. Reich Hans, Samuels Barbara K.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 1, 68—71 (англ.)

Изучены р-ции ацетона (I), ацетата I (II), диоксиацетона (III), *dl*-глицеринового альдегида (IV) и бензилкарбинола (V) с 2,4-динитрофенилгидразином (VI). Найдено, что I и II, реагируя с VI, в зависимости от условий образуют или динитрофенилгидразон (ДНФГ) I и II или динитрофенилгидразон (ДНФО)  $\text{CH}_3\text{COCHO}$  (VII). 1) Смесь 0,3 мл II, 400 мг VI и 10 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  кипятят 3 часа, разбавляют водой, экстрагируют  $\text{CHCl}_3$ .

Т. пл. ДНФГ II  $115^\circ$  (из сп.). 2) К суспензии 920 мг VI в 30 мл  $\text{CHCl}_3$  и 5 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  прибавляют 0,6 мл II, выдерживают 3,5 часа, разбавляют 120 мл гексана; т. пл. ДНФГ II  $115\text{—}115,5^\circ$  (очистка хроматографией; р-ритель бэл.). 3) К р-ру 92,5 мг VI в 23 мл 2 н.  $\text{HCl}$  прибавляют 0,05 мл II, осадок ДНФГ II быстро отфильтровывают; при длительном стоянии образуется значительное кол-во ДНФО VII. По-видимому, р-ция идет путем гидролиза ацетоксигруппы и образующийся ДНФГ I превращается в ДНФО VII. В среде спирт.  $\text{HCl}$  (к-ты) ДНФО VII выделяется после короткого стояния р-ра при  $\sim 20^\circ$ , что затрудняет получение чистого ДНФГ I. К р-ру 0,5 мл I в 5 мл 2н.  $\text{HCl}$  прибавляют р-р 500 мг VI в 50 мл 2 н.  $\text{HCl}$ . Через 1 час кристаллы отфильтровывают, промывают водой, экстрагируют горячим спиртом. Из р-ра получают небольшое кол-во ДНФГ I, т. пл.  $134,5\text{—}136,5^\circ$  (после хроматографии, р-ритель бэл. +  $\text{CHCl}_3$ ; 1:1). Смесь 1 мл II, 10 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и 1 мл конц.  $\text{HCl}$  оставляют на ночь, добавляют избыток  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , 1,2 мл фильтрата кипятят 3 часа с 185 мг VI и 5 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , т. пл. ДНФГ I  $135^\circ$  (из сп.). 1 мл хлорацетона, 1,58 г  $\text{HCOOK}$  и 7 мл абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$  кипятят 19 час. 1 мл р-ра смешивают с 0,16 г лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 125 мг VI, получают ДНФГ I, К р-ру 185 мг VI в 22 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 2,2 мл конц.  $\text{HCl}$  прибавляют р-р 0,1 мл II в 0,5 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , оставляют на ночь. Кристаллы экстрагируют кипящим  $\text{CHCl}_3$ , т. пл. ДНФО VII  $308\text{—}309^\circ$ . Смесь 400 мг VI, 0,05 мл II и 100 мл 2н.  $\text{HCl}$  кипятят 1 час; ДНФО VII кристаллизуют из нитробензола, т. пл.  $310^\circ$ . К р-ру ДНФГ I в 3 мл горячего абс. спирта прибавляют 12 капель конц.  $\text{HCl}$ . Через 45 мин. получают ДНФО VII. 90 мг III и 200 мг VI в 5 мл абс.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  кипятят 24 часа, охлаждают, т. пл. ДНФГ III  $168\text{—}169^\circ$  (из сп.). Высушенный маточный р-р после выделения из него ДНФГ III растворяют в смеси пиридина:  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} = 2:1$ , оставляют на ночь, добавляют лед, экстрагируют  $\text{CHCl}_3$ . Из органич. слоя выделяют диацетат ДНФГ III (желтое масло). К р-ру 200 мг VI в 50 мл 2 н.  $\text{HCl}$  прибавляют 30 мг III, смесь оставляют на 3 дня при  $\sim 20^\circ$ , осадок экстрагируют  $\text{CHCl}_3$ , т. пл. ДНФО VIII  $278^\circ$  (из смеси пиридина,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и воды); т. пл. ацетата ДНФО VIII  $254^\circ$ . Р-р 268 мг VI в 67 мл 2 н.  $\text{HCl}$  смешивают с р-ром 30 мг III в той же к-те, кипятят 1 час. Осадок экстрагируют горячим  $\text{CH}_3\text{OH}$ , затем кристаллизуют (из смеси пиридина,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и воды). Кристаллы экстрагируют 3 порциями горячей смеси  $\text{C}_6\text{H}_6 : \text{CHCl}_3 = 4:1$ . Р-р хроматографируют на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (р-ритель бэл. +  $\text{CHCl}_3 = 1:1$ ). После упаривания элюата выделяется ДНФО VII. Элюирование  $\text{CHCl}_3$  дает ДНФО VIII. Смесь обоих озаонов образует также а) если р-ция III с VI протекает при  $\sim 20^\circ$  или в водн.  $\text{HCl}$  (к-те) (с 1 молем VI, 0,5 часа), б) в среде спирт.  $\text{HCl}$  (к-ты) (с 3,8 моля VI, 3 дня), получается 30% ДНФО VIII 70% ДНФО VII, в) при проведении р-ции III с VI (1 моль) в среде  $\text{CHCl}_3$  - лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -вода, г) при добавлении к р-ру ДНФГ III в абс. спирте нескольких капель конц.  $\text{HCl}$ . Смесь 90 мг IV и 200 мг VI в 5 мл спирта кипятят 3 часа, добавляют 4 мл воды, т. пл. ДНФГ IV  $170^\circ$  (из сп.). Ацетилированием  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  с пиридином получают диацетат ДНФГ IV, т. пл.  $125^\circ$  (из сп.). При р-ции IV с 3 молями VI в среде водн. 2 н.  $\text{HCl}$  ( $\sim 20^\circ$ , 3 дня) получается смесь ДНФО VII и ДНФО VIII. Условий для получения чистого ДНФО VIII из IV не найдено. Смесь 10,5 мг V, 32,7 мг VI, 6 мл абс. спирта и 8 капель конц.  $\text{HCl}$  оставляют на ночь. Хроматографией продукта р-ции (р-ритель бэл.: хлф. = 4:1) получают ДНФГ V с т. пл.  $295\text{—}297,5^\circ$  (из смеси  $\text{CHCl}_3$  и сп.). ДНФГ V ацетилируют смесью пиридина:  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} = 2:1$ , т. пл. ацетата ДНФГ V  $192\text{—}194^\circ$  (из сп.). При добавлении к р-ру ДНФГ ацетата V в абс. спирте нескольких капель конц.  $\text{HCl}$  из р-ра после 11 дней выделяется ДНФО фенилглиоксала, т. пл.  $286\text{—}290^\circ$ . Г. Монарев

7941. Обменные реакции ацетальдегиддибутилацетата. Шостаковский М. Ф., Герштейн Н. А., Нетерман В. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 3, 378—381

Изучена р-ция обмена (переацетилирования)  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$  (I) с альдегидами и кетонами с образованием соответствующих дибутилацетатей  $\text{RCH}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$  (II) и кеталей  $\text{RR}'\text{C}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$  (III). 2 моля альдегида или кетона и 1 моль I нагревают (70—100°, 3—4 часа) в присутствии конц.  $\text{HCl}$  (0,5—1% от общей массы), оставшая на 12—24 часа, продукт перегоняют в токе  $\text{N}_2$ , обрабатывают Na и снова перегоняют. Получены II (приведены R, выход в %, т. кип. в °C/мм,  $n_D$  (t),  $d_4$  (t), т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона в °C):  $\text{C}_3\text{H}_7$ , 80,31, 82,5—83/3, 1,4175 (20°), 0,8318 (20°), 122,5;  $\text{C}_4\text{H}_9$ , 44, 117,1—118,1/1,5, 1,4751 (21°), 0,9315 (21°), 234,5;  $\text{OCH}=\text{CHCH}=\text{C}$ , 44, 95—95,2/3, 1,4485 (20°), 0,94556 (20°), 157,2. Получены III (приведены R, R', выход в %, т. кип. в °C/мм,  $n_D$  (t),  $d_4$  (t), т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона в °C): R, R' =  $(\text{CH}_2)_5$ , 18,6, 124,8—125,6/13, 1,4445 (18,5°), 0,8934 (18,5°), 204;  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 4,57, 113—115/3, 1,4865 (18,5°), 0,9443 (18,5°), 241,7—241,8. И. Мильштейн

7942. Периодатное окисление олефиновых связей, катализуемое четырехокисью осмия. Паппо, Аллен, Лемье, Джонсон (Osmium tetroxide-catalyzed periodate oxidation of olefinic bonds. Pappo Raphael, Allen D. S., Jr, Lemieux R. U., Johnson William S.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 4, 478—479 (англ.)

Добавка катализ. кол-в  $\text{OsO}_4$  к  $\text{NaJO}_4$  позволяет окислять олефины только до альдегидов.  $\text{OsO}_4$  оказывает гидроксилирующее действие,  $\text{NaJO}_4$  расщепляет образующиеся 1,2-гликоли и регенерирует  $\text{OsO}_4$ . Окисление проводят при ~20° в среде водн. диоксана, содержащего 1 мол. %  $\text{OsO}_4$  и 210 мол. %  $\text{NaJO}_4$  или в двухфазной системе вода — эфир (олефины, дающие при окислении альдегиды, склонные к конденсации; кол-во  $\text{OsO}_4$  при этом повышается до 5 мол. %). Все альдегиды выделены в форме 2,4-динитрофенилгидразонов (ДФГ). К смеси 5 мл воды, 15 мл диоксана, 0,77 г додецена-1 и 11,3 мг  $\text{OsO}_4$  в течение 30 мин. добавлял при перемешивании 2,06 г тонко измельченного  $\text{NaJO}_4$ , экстрагируют эфиром, выход ДФГ ундеканового альдегида 68%, т. пл. 106,5—107,5° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Аналогично из 0,5 г транс-стильбена, 15,4 мг  $\text{OsO}_4$  и 1,25 г  $\text{NaJO}_4$  (время прибавления 70 мин.) получают ДФГ бензальдегида, выход 5%, т. пл. 240—241,5°. К перемешиваемой смеси 15 мл эфира, 15 мл воды, 0,405 г циклогексена и 65,4 мг  $\text{OsO}_4$  за 40 мин. добавляют 2,32 г  $\text{NaJO}_4$ , через 80 мин. экстрагируют этилацетатом, выход бис-ДФГ адипинового альдегида 77%, т. пл. 241,2—241,6° (испр.; разл.; из  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ). Из 0,387 г циклопентена, 74,2 мг  $\text{OsO}_4$  и 2,83 г  $\text{NaJO}_4$  получают ДФГ глутарового альдегида, выход 76%, т. пл. 192—193° (из  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ). 1-метилциклогексен окисляется смесью  $\text{NaJO}_4 + \text{OsO}_4$  лишь в незначительной степени, что указывает на возможность разработки нового селективного метода окисления. Предварительные опыты показывают, что олефины окисляются также  $\text{Pb}(\text{OSOCN}_3)_4$  в присутствии  $\text{OsO}_4$ . Р-ция окисления не идет в отсутствие воды. Б. Мерков

7943. Метилзамещенные  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенные кислоты. Часть II. Вейли, Полгар, Тейт, Уилкинсон (Methyl-substituted  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated acids. Part II. Bailey A. S., Polgar N., Tate F. E. G., Wilkinson A.), J. Chem. Soc., 1955, May, 1547—1551 (англ.)

С целью изучения физиологич. активности аналогов миколы еновой ((+)-2,4,6-триметилтетракозен-2-овой) к-ты получены 2-метилоктацен-2-овая (I),

2-метилэйкозен-2-овая (II), 2,4-диметилэйкозен-2-овая (III) и 2,4-диметилдокозен-2-овая (IV) к-ты.  $\alpha$ -Бромкислоты, полученные из соответствующих насыщ. к-т, этерифицируются  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; дегидробромирование образовавшихся бромэфиров пиридином (V) и последующий гидролиз дают I—IV. В процессе этерификации (—) 2,4,8-триметилнонен-2-овой к-ты (VI), полученной аналогичным путем, не происходит увеличения оптич. активности непрореагировавшей к-ты, что подтверждает специфич. действие V ( $\beta$ ,  $\gamma$ -ненасыщ. к-ты этерифицируются легче, чем  $\alpha$ ,  $\beta$ ). Замена V диэтиланилином или хинолином при дегидробромировании метилового эфира 2-бром-2-метилоктадекановой к-ты (VII) приводит к частичному образованию  $\beta$ ,  $\gamma$ -изомера (УФ-спектры). Амиды и диметиламиды II, 2-метилэйкозановой к-ты (VIII) и 2,4-диметилдокозановой к-ты (IX) восстановлены  $\text{LiAlH}_4$  в соответствующие амины и диметиламины. Синтез 2-метилоктадекановой к-ты (X) проводят аналогично описанному для 2-метилэйкозановой к-ты (XI) (см. РЖХим, 1955, 16481). Из 97 г гексадеканол-1,52 г  $\text{J}_2$  и 5 г P получают гексадецилид (122,5 г), т. кип. 206—207°/10 мм, который с натрийметилмалоновым эфиром (из 66 г эф., 205 мл сп.) дает (кипение 9 час., гидролиз, декарбоксилирование) X, выход 80 г, т. кип. 200—201°/2 мм, т. пл. 55°; амид, т. пл. 105° (из сп.);  $n$ -бромфенилсульфидный эфир, т. пл. 83—83,5° (из сп.- $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Бромруют 50 г X (98 г  $\text{Br}_2$  и 5,2 г P; 7,5 часа; см. часть I, РЖХим, 1953, 3016), неочищ. бромид действием 50 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  переводит в VII, выход 55,7 г, т. кип. 190—192°/0,5 мм,  $n_D$  1,4656. 7 г VII кипятят с 33 г абс. V 19 час., получают метиловый эфир I (XII), выход 4,4 г, т. кип. 159—163°/0,2 мм,  $n_D$  1,4599. 3,2 г XII кипятят с 2 г КОН в 30 мл сп. и 5 мл воды 75 мин.; выход I 2,8 г, т. кип. 195—197°/0,35 мм, т. пл. 64°; амид, т. пл. 82° (из сп.). Нагревают 20 г XI, 30 г  $\text{Br}_2$  и 1,61 г P 8 час., на следующий день добавляют 100 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и кипятят 3 часа; неочищ. бромэфир кипятят с 100 мл V 16 час., выливают в разб.  $\text{HCl}$  и извлекают эфиром метиловый эфир II, выход 77%, т. кип. 172°/0,08 мм, который гидролизуют (6 г КОН в 60 мл спирта и 30 мл воды, кипение 5 час.) в II, т. пл. 70—70,8° (из сп.). Амид II (из хлорагидрида II), т. пл. 88—88,5°. Диметиламид II (из хлорагидрида II и 33%-ного  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ , т. кип. 203—210°/0,04 мм (т-ра бани), т. пл. 27—27,5°. Амид VIII, т. пл. 107—107,5° (из сп.); диметиламид VIII, т. пл. 56—57° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Из X получают 2,4-диметилэйкозановую к-ту (XIII) (см. получение 2,4-диметилдокозановой к-ты, РЖХим, 1955, 16481), выделяя промежуточные продукты — 2-метилоктадеканол-1, т. кип. 163—165°/0,1 мм, т. пл. 48—48,5° (из водн. сп.), и этиловый эфир 2-карбокси-2,4-диметилэйкозановой к-ты, т. кип. 198—201°/0,15 мм. XIII, т. кип. 195—198°/0,15 мм; амид, т. пл. 79° (из сп.). Метиловый эфир 2-бром-2,4-диметилэйкозановой к-ты (по общей методике), т. кип. 194—199°/0,1 мм. III, т. кип. 199—201°/0,1 мм, т. пл. 53—54°; амид, т. пл. 82° (из сп.). Метиловый эфир IV (аналогично получен II), т. кип. 172—176°/0,07 мм; IV, т. пл. 63,5—64° (из петр.эф.); амид IV, т. пл. 85—85,5° (из сп.); диметиламид IV, т. кип. 220°/0,04 мм (т-ра бани) не кристаллизуется. Амид IX, т. пл. 77,5—79° (из сп.); диметиламид IX, т. кип. 220—224°/0,04 мм (т-ра бани). Восстановление амидов проводят по общей методике: 2 г амида в эфире или тетрагидрофуране (100 мл) добавляют к суспензии 0,6 г  $\text{LiAlH}_4$  в 50 мл эфира, кипятят 105 мин., избыток  $\text{LiAlH}_4$  разлагают  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ . Из р-ра неочищ. амина в петр. эфире действием 10%-ного спирт.  $\text{HCl}$  осаждают хлоргидрат. Получены амины  $\text{RNH}_2$  и  $\text{RN}(\text{CH}_3)_2$  (приводятся R, т. пл. °C хлоргидратов  $\text{RNH}_2$  и  $\text{RN}(\text{CH}_3)_2$ : 2-метилэйкозил-, 107,5—108,5 (XIV), 176—178 (XV); 2-метилэйкозен-2-ил-109—110 (XVI), 168—169 (XVII); 2,4-диметилдокозил-, 71—73 (XVIII)

151—153 (XIX); 2,4-диметилдокозен-2-ил-58—60 (XX), 147—150 (XXI). В ходе получения VI из цитронеллала (см. часть I) выделяют перегонкой метиловый эфир (—) 2-бром-2, 4,8-триметилпанаовой к-ты, т. кип. 136—139°/9 мм,  $n_D^{20}$  1,4627,  $d_4^{25}$  1,139,  $[\alpha]_D^{25}$  — 6,7° (гомог.); VI,  $[\alpha]_D^{25}$  — 25,6° (с 10,07; эф.). I вызывает у морских свинок раздражение органов брюшной полости; III и IV действуют как неспецифич. раздражители. XVI и XX очень активны (вызывают гранулематозные раздражения брюшных органов); XVII неспецифичен, XXI неактивен. XIV, XV, XVIII и XIX — активны.

О. Охлобыстин  
7944. О ходе расщепления озонидов. Сообщение VIII. Образование мономерных озонидов. К р и г е, К е р к о в, Ц и н к е (Der Bildungsbereich monomerer Ozonide. VIII. Mitteil über den Verlauf der Ozonspaltung. Criegee Rudolf, Kerckow Albrecht, Zinke Helmut), Chem. Ber., 1955, 88, № 12, 1878—1888 (нем.)

Получены и охарактеризованы мономерные озониды (ОЗ), относящиеся к различным классам соединений. Многие из полученных ОЗ могут сохраняться месяцы и даже годы без разложения. При определении ИК-спектров ОЗ оказалось, что в отличие от литературных данных (РЖХим, 1955, 7005; 1956, 19128) для них не наблюдается поглощения в области 5,6—6,2 м (особенно для ОЗ изостилбена (I), 1-фенилстилена (II), 1,2-дифенилстилена, 2-фенилстилена (III), сульфонов: 2,3-диметилбутандиена и дициклоксена). Жидкие ОЗ трудно поддаются очистке и для них наблюдается слабое поглощение в области СО-группы. Из 18 исследованных ОЗ для 13 наблюдается от среднего до сильного поглощения при 9,4—9,6 м. При определении МР вычисленные данные совпадают с найденными, если для перекисного кислорода брать значение 2,11 (РЖХим, 1955, 26093). Озонирование проводилось 3—4%-ным О<sub>3</sub>. Впервые получены мономерные ОЗ (здесь и далее указаны исходное вещ-во, навеска, объем р-рителя, т-ра озонирования, выход ОЗ в %): стирол, 3 г, 100 мл С<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, —70°, 43, т. кип. 61—62°/0,8 мм,  $n_D^{20}$  1,4511; I, 6,8 г, 100 мл С<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, —70°, 42, т. пл. одна и та же для ОЗ I и ОЗ стилбена (IV) в некоторых случаях 73°, в других 96° (из С<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ОН). ИК-спектры р-ров обеих форм одинаковы, твердые в-ва различны. Получены ОЗ: IV, 7 г, 500 мл С<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, 0° —(—40°), 12; IV, 5,6 г, 150 мл СНСl<sub>3</sub>, —55°, 17,2% дибензаль дикерисин, т. пл. 195°; 1-фенилциклопентен-1, 10 г, 250 мл, С<sub>6</sub>H<sub>14</sub> —35°, 30, т. пл. 34° (из С<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ОН); 1,2-дифенилциклопентен, 0,79 г, 80 мл С<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, —70°, 61, т. пл. 95° (из С<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ОН), II, 5,9 г, 250 мл С<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, +10° —(—10°), 19, т. пл. 89° (из С<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ОН), III, 10 г, 200 мл С<sub>6</sub>H<sub>14</sub> + 200 мл СНСl<sub>3</sub>, +20 —(—30°), 15, т. пл. 98° (из С<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ОН); 7,8-дифенилацетилфен, 7,5 г, 200 мл С<sub>6</sub>H<sub>14</sub> + 200 мл СНСl<sub>3</sub>, —30, 64, т. пл. 156° (из С<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ОН); диметиловый эфир циклопентен-1-дикарбоновой 1,2 к-ты (получен из к-ты действием С<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, т. кип. 122—123°/12 мм), 2,5 г, 100 мл С<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, —40°, 82, т. пл. 43—44° (из С<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ОН), метиленициклобутан, 4,8 г, 30 мл С<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, —70°, взорвался при —20°; циклооктен (получен гидрированием циклооктатетраена), 2,2 г, 300 мл циклогексана, 0°, аморфный, т. пл. 76—84°,  $\Delta^{1,7}$ -октагидроазулен, 3,5 г, 40 мл С<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, 0°, выход 0,31 г, т. пл. 182—183° (из С<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ОН); продукт, по-видимому, является димерной кето-перекисью циклодекадиона-1,5; в ИК-спектре сильная полоса при 5,93 м (СО). ОЗ 2,2,3-триметилбутена малоустойчив, через неделю наблюдается выделение (С<sub>6</sub>H<sub>5</sub>О)<sub>2</sub>. После нескольких недель разгонкой фильтрата получают СН<sub>3</sub>СООН и спирт с т. кип. 82—83°, по-видимому, *трет*-С<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ОН. Глубоким охлаждением остатка получают кристаллизат, т. пл. 121° (после 2 кристаллизаций из С<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ОН и возгонки при 80—90°/11 мм). Гидрирование над Pd/CaCO<sub>3</sub> дает пина-

колин. ОЗ чувствителен к трению, медленно реагирует с NaI в СН<sub>3</sub>СООН. Сообщение VII см. РЖХим, 1956, 39672.

Б. Мерков  
7945. Дегидратация эфиров некоторых  $\alpha$ ,  $\beta$ -диоксикислот. Инглиш, Хейвуд (The dehydration of some  $\alpha$ ,  $\beta$ -dihydroxy esters. English James, Jr, Heywood Donald L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 17, 4661—4664 (англ.)

Изучена дегидратация эфиров некоторых  $\alpha$ ,  $\beta$ -диоксикислот RCH(OH)CH(OH)COOR' (R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *эрипто* (I); R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *эрипто* (II); R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *трео* (III); R = R' = CH<sub>3</sub>, *эрипто* (IV)). Эфиры получили окислением соответствующих  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельных к-т с последующей этерификацией (English J. Gregory J. D., J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2120) или гидролизом глицидных эфиров. Принимается, что конфигурация эфиров диоксикислот зависит от способа их получения. При дегидратации I, II, IV над КНСО<sub>4</sub> при 110—115° отщепляется вода и образуется смесь эфиров  $\beta$ -кетокислот типа RCOCH<sub>2</sub>COOCH<sub>2</sub>CH(OH)R]COOCCH<sub>2</sub>H<sub>5</sub> и RCOCH<sub>2</sub>COOCH<sub>2</sub>CH(OH)R]COOCCH<sub>2</sub>H<sub>5</sub> следовательно, в изученных условиях в первую очередь отщепляется  $\alpha$ -гидроксил. Дегидратация II и III над КНСО<sub>4</sub> при 115° протекает почти одинаково; в присутствии конц. Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> III не изменяется, а II образует сорбиновую к-ту (V) (3%) и этиловый эфир V (19%). Повышенную способность II к дегидратации по сравнению с III можно объяснить влиянием ассоциации  $\beta$ -ОН и эфирной группы. Эфиры *m*-нитрофенилглицириновой к-ты (к-та VI) и фенилглицириновой к-ты (к-та VII) не дегидратируются над КНСО<sub>4</sub>; под влиянием конц. Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> *трео*-метиловый эфир VI (VIII) образует смесь *m*-нитрофенилглицириновой к-ты (IX) (42%) и ее метилового эфира (X) (2%). Механизм образования  $\alpha$ -кетокислот объясняется с точки зрения теории резонанса. Попытка дегидратировать  $\gamma$ -лактон *d,l*-эритроновой к-ты и  $\delta$ -лактон  $\delta$ -циклопентен- $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ -триоксивалериановой к-ты над КНСО<sub>4</sub> не имела успеха. Приводятся константы следующих эфиров (получены окислением непредельных к-т с последующей этерификацией): I, т. кип. 135°/2 мм,  $n_D^{25}$  1,4474; II, т. кип. 99°/0,8 мм,  $n_D^{25}$  1,4445; III, т. кип. 95°/0,4 мм,  $n_D$  1,4418; IV, т. кип. 112°/12 мм,  $n_D^{25}$  1,4394. VI синтезирована окислением *m*-нитрокоричной к-ты щел. р-ром КМnO<sub>4</sub> (перемешивание 5 час., —10°), выход 23,8%, т. пл. 189—190° (из воды); этерификацией в присутствии *n*-толуолсульфокислоты из VI получен VIII (выход 92%, т. кип. 129—130°); этиловый эфир VI, т. пл. 90—91°. Выход II из С<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHO и ClCH<sub>2</sub>COOCCH<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (методику см. J. Chem. Soc., 1930, 2070) составляет 17%, т. кип. 91—92°/12 мм,  $n_D^{25}$  1,4322. Р-р 0,276 моля КОН в 150 мл Н<sub>2</sub>O прибавляют при перемешивании и охлаждении к 0,092 моля  $\alpha$ ,  $\beta$ -эпоксикапроновой к-ты (30 мин.) и через ~12 час. нагревают 2 дня при 60—80°, подкисляют 12 н. HCl (20 мл), упаривают в вакууме почти досуха, после подкисления получают *эрипто*- $\alpha$ ,  $\beta$ -диоксикапроновую к-ту (XI), т. пл. 97—98°. XI обезвоживается азеотропной отгонкой с бензолом и этерифицируется этанолом; выход II 60%. Для дегидратации диоксидэфиров их смешивают с равным по весу кол-вом КНСО<sub>4</sub>, нагревают при 110—115°/15—20 мм. Реакционную массу по охлаждению обрабатывают водой, экстрагируют эфиром, вытяжку промывают р-ром NaHCO<sub>3</sub>, фракционируют в вакууме. IV экстрагируют метилцетаном, нейтрализуют р-ром (СН<sub>3</sub>СОО)<sub>2</sub>Ва в С<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ОН. В кондесате, собранном при —70°, определяют воду, метанол и этанол. Из 7,8 г I фракционированием продуктов дегидратации на колонке Подбильяна выделено масло, т. кип. 188—192°/1,1 мм,  $n_D^{25}$  1,4618, дает зелено-фиолетовую окраску с FeCl<sub>3</sub> и обезвечивает р-р Вг<sub>2</sub> в ССl<sub>4</sub>. Гидролиз масла (0,27 г) 2 н. КОН в 50%-ном спирте дает немного кетона (не идентифицирован)



и эритро- $\alpha,\beta$ -диоксипеларгоновую к-ту. Из продуктов дегидратации 17,2 г II после разгонки на колонке Подбильяка выделено в-во с т. кип.  $85-90^\circ/0,01$  мм (т-ра бани), обесцвечивает р-р  $\text{Br}_2$  в  $\text{CCl}_4$  и дает зелено-фиолетовую окраску с  $\text{FeCl}_3$ . Аналогично из 15 г IV выделено масло с т. кип.  $130-136^\circ/0,5$  мм (слабое разл.), которое при нагревании с 2 н.  $\text{HCl}$  ( $70^\circ$ ) образует ацетон (82%) (т. пл. динитрофенилгидразина  $124-125^\circ$ ) и  $\alpha,\beta$ -диоксимасляную к-ту (выделена хроматографией на бумаге, р-ритель  $\text{HCOOH}$ ; бал.: эфир:вода =  $1,35:2,88:5,77:1$ ), 2,506 г II нагревают с 3,44 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (соответственно 1,875 г III нагревают с 2,58 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 4 мин. на водяной бане при  $0^\circ$  разбавляют водой, экстрагируют эфиром, вытяжки промывают р-ром  $\text{NaHCO}_3$ . После отгонки эфира получают две нейтр. фракции (А, 0,699 г и Б, 0,407 г). Р-р  $\text{NaHCO}_3$  подкисляют  $\text{HCl}$ , экстрагируют эфиром. После отгонки получают две кислые фракции (В, 0,090 г, Г, 0,058 г). Р-р А и Б в 5 мл 95%-ного спирта каждый омыляют 10%-ым р-ром  $\text{KOH}$  (А — 3,5 мл, Б — 4,5 мл (45 мин., водяная баня), каждый из р-ров подкисляют бн.  $\text{HCl}$ . Из А получено 19% V, из маточного р-ра А и Б выделено 0,048 г *трео*- $\alpha,\beta$ -диоксикапроновой к-ты. В фракции В (ИК-спектр) обнаружена V (в Г V отсутствует). 1 г VIII нагревают 3 мин. на водяной бане с 4 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , охлаждают, прибавляют 15 мл воды ( $0^\circ$ ), экстрагируют эфиром (10 мл), вытяжку обрабатывают насыщ. р-ром  $\text{NaHCO}_3$ , р-р  $\text{NaHCO}_3$  подкисляют 1н.  $\text{HCl}$  и после соответствующей обработки выделяют IX, т. пл.  $158-159^\circ$  (нагревание X с к-щ.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,5 часа на водяной бане дает *м*-нитрофенилуксусную к-ту, т. пл.  $116-117^\circ$ ). Аналогично дегидратацией *трео*-метилового эфира VII получена фенилпропионовградная к-та, выход 15%, т. пл.  $156-157^\circ$ . Ф. Сидельковская 7946.

**Синтез уксусобутилового эфира на обменнике «Escarbo», как катализаторе.** Юркевич, Янчур (Synteza octanu butylu na wymienniczu «Escarbo» jako katalizatorze. Jurkiewicz Jan, Janczur Józef), Roczn. chem., 1955, 29, № 4, 1113-1118 (польск.; рез. англ.).

Предложено применение монообменной смолы «Escarbo» в качестве катализатора этерификации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  бутиловым спиртом. 100 г стехиометрич. смеси  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  кипятят 1 час с 3 г катализатора «Escarbo» размером до 0,2 мм, отгоняя выделяющуюся воду, выход  $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9 \sim 96\%$ . Катализатор используют многократно. Т. Амбруш 7947.

**Жирные кислоты с разветвленной цепью. XXXII. Синтез и изомеризация эфиров  $\alpha,\gamma$ -дiallyл- $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кислот.** Кейсон, Райнхарт (Branched-chain fatty acids. XXXII. Synthesis and isomerization of  $\alpha,\gamma$ -dialkyl- $\alpha,\beta$ -unsaturated esters. Cason James, Rinehart Kenneth L., J. Org. Chem., 1955, 20, № 11, 1591-1606 (англ.))

С целью дальнейшего изучения равновесной изомеризации  $\alpha,\gamma$ -дiallyл- $\alpha,\beta$ - и  $\beta,\gamma$ -ненасыщ. к-т и их эфиров получены к-ты  $\text{RR}'\text{CHN}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ ,  $\text{R}=\text{н-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$  (Ik), где  $\text{к}$  — кислота;  $\text{R}=\text{R}'=\text{н-C}_7\text{H}_{15}$  (IIk);  $\text{R}=\text{н-C}_{10}\text{H}_{21}$ ,  $\text{R}'=\text{CH}_3$  (IIIk);  $\text{C}_4\text{H}_9(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}=\text{CHN}(\text{CH}_2)\text{COOH}$  (IVk) и их этиловые эфиры (соответственно Ia, IIa, IIIa, IVa), где  $\text{э}$  — эфир. Равновесие между  $\alpha,\beta$ - и  $\gamma$ -ненасыщ. изомерами устанавливается только в щел. среде, однако настолько медленно, что омыление эфиров происходит раньше. В случае Ia и IIa равновесие больше смещено в сторону  $\alpha,\beta$ -изомера, чем в случае IIIa (44%  $\alpha,\beta$ -изомера для IIIa, 60% для IIa); по мнению авторов, вследствие стерич. факторов. В кислой среде Ik, IIk, IIIk и IVk (в мягких условиях) этерифицируются  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  без изомеризации; эфиры  $\beta,\gamma$ -ненасыщ. к-т при нагревании с к-той переходят в лактоны соответствующих  $\alpha,\gamma$ -дiallyл- $\gamma$ -оксикислот. Син-

тез к-т проводился дегидратацией  $\beta$ -оксикислот, получаемых по Реформатскому, исходя из эфира  $\alpha$ -бромпропионовой к-ты (V). Альдегиды получались по Розенмунду (2-гептилнованаль для IIk), выход 75%, т. кип.  $128-130^\circ/1,5$  мм,  $n_D^{25}$  1,4397, семикарбазон, т. пл.  $43-49,5^\circ$  (полиморфизм?) (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); 2-метилдодеканаль (для IIIk) выход 71%, т. кип.  $119-121^\circ/4,5$  мм,  $n_D^{25}$  1,4332. Лучший выход  $\beta$ -оксикислот получается при молярном соотношении альдегид: V: Zn = 1:3:3 в в. молях. Выход  $\text{н-C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$  (VIa) 87%, т. кип.  $122-124^\circ/4,9$  мм,  $n_D^{25}$  1,4414. Омылением VIa получают VIk, т. кип.  $154-156^\circ/2,6$  мм,  $n_D^{25}$  1,4553. К 20 г Ia в 123 г пиридина медленно прибавляют ( $0^\circ$ ) 26,6 г  $\text{POCl}_3$ , выдерживают 8 час. при  $\sim 20^\circ$ , 90 мин. нагревают на бане, разлагают льдом, извлекают гексаном. Выход ненасыщ. к-т 87%, содержание IVa 58% (УФ-спектр). Разгонкой (на колонке типа Подбильяка) выделяют IVa, т. кип.  $94-95^\circ/4,8$  мм,  $n_D^{25}$  1,4393. УФ-спектр: нет максимума выше 200 мк,  $\epsilon_{200}$  7,800,  $\epsilon_{216}$  3,300 указывает на содержание 4% Ia. Омылением при  $\sim 20^\circ$  получена IVk, т. кип.  $106-107,5^\circ/0,9$  мм,  $n_D^{25}$  1,4523. УФ-спектр: нет максимума выше 200 мк,  $\epsilon_{200}$  7,700,  $\epsilon_{219}$  2,900. Нагреванием 2 г IVa с 20 мл 10%-ного р-ра  $\text{HCl}$  (в сп.) (70 час.,  $75^\circ$ ) получают  $\gamma$ -лактон VIIk (VII), т. кип.  $115-117^\circ/4,3$  мм,  $n_D^{25}$  1,4462,  $\lambda_{\text{макс}}$  213 мк,  $\epsilon$  188,  $\epsilon_{208}$  174. Р-р 0,5 г IVk в смеси 10 мл  $(\text{CH}_3\text{OH})_2$  и 0,61 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  кипятят 14 час. Выход VII 80%. Р-р 50 г VIa в 56 г хинолина обрабатывают (40 мин.) 52 г  $\text{POCl}_3$ , 2 часа нагревают при  $165^\circ$ , разлагают льдом, извлекают гексаном, очищают от смол, смолы извлекают гексаном и 5%-ой  $\text{HCl}$ . Разгонкой выделяют Ia, выход 16%, смесь VII и

$\text{C}_4\text{H}_9\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}$  (VIII), выход 29%; смесь содержит 30% VIII и 70% VII (УФ-спектр). Смесь разделяют кипячением (8 час.) с избытком 2н.  $\text{NaOH}$ . Подкислением щел. водн. слоя выделяют VII. Для выделения VIII нерастворимый слой повторно омыляют и разгоняют. т. кип. VIII  $111^\circ/3,8$  мм,  $n_D^{25}$  1,4592. УФ-спектр: широкий максимум при 207,5 мк,  $\epsilon$  12,700. ИК-спектр: поглощение при 5,71 мк (CO), 6,02 мк (олефин), 10,89 мк, 11,47 мк, 12,33 мк. Нагревание VIII с  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  в спирте с последующим подкислением дает неизмененный VIII. Попытка дегидратации VIa кипячением с  $\text{HCOOH}$  привела к образованию эфира 2-метил-4-этил-3-формоксиктоановой к-ты, выход 90%, т. кип.  $119-120^\circ/2,8$  мм,  $n_D^{25}$  1,4377. С  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  соответственно образуется 3-ацетил-VIa, т. кип.  $159-160^\circ/3$  мм,  $n_D^{25}$  1,4448. Для получения  $\alpha,\beta$ -кислот наиболее удобен метод дегидратации неочищ. эфира  $\beta$ -оксикислоты с последующей обработкой алко-голем и превращением  $\beta,\gamma$ -изомера в  $\gamma$ -лактон. 81 г неочищ. продукта дегидратации VIa кипятят 16 час. с гликолятом Na (34,5 г Na, 450 мл  $(\text{CH}_3\text{OH})_2$ ), 30 мин. кипятят с водой, 49,8 г смеси ненасыщ. к-т выдерживают 7 час при  $\sim 20^\circ$  с р-ром 15,2 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в 350 мл, абс. спирта, кипятят 30 мин., фракционируют. Выход Ia 23%, т. кип.  $102-103^\circ/4,8$  мм,  $n_D^{25}$  1,4478, УФ-спектр:  $\lambda_{\text{макс}}$  216 мк,  $\epsilon$  13,400. Выход Ik 21%, т. кип.  $141-142^\circ/4,6$  мм,  $n_D^{25}$  1,4628, УФ-спектр:  $\lambda_{\text{макс}}$  219 мк,  $\epsilon$  14,100. ИК-спектр: 9,86, 12,24, 13,30, 15,01 мк. Ик получается дегидратацией эфира соответственной оксикислоты  $\text{POCl}_3$ , как описано выше. IIk выделяют через лактон, выход лактона 32%, т. кип.

$(\text{C}_7\text{H}_{15})_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO})$  160-163 $^\circ/0,5$  мм,  $n_D^{25}$  1,4547, т. кип. IIk 184 $^\circ/0,5$  мм,  $n_D^{25}$  1,4645,  $\lambda_{\text{макс}}$  219 мк,  $\epsilon$  13,800; т. кип. IIa 164-167 $^\circ/1,5$  мм,  $n_D^{25}$  1,4548. Таким же путем получен 2,4-диметил-4-окситетрадекановой к-ты, т. кип. 157-158 $^\circ/1,5$  мм,  $n_D^{25}$  1,4507. Т. кип. IIIk 176-177 $^\circ/1,5$  мм,  $n_D^{25}$  1,4634,

$\lambda_{\text{макс}}$  219 мμ,  $\epsilon$  13,700. Т. кип. III 147–148,5°/1,5 мм,  $n_D^{25}$  1,4520,  $\lambda_{\text{макс}}$  216 мμ,  $\epsilon$  13,800. Приведены методы определения состава смесей  $\alpha$ , $\beta$ - и  $\beta$ , $\gamma$ -изомеров по УФ-спектрам. Сообщение XXXI см. РЖХим, 1956, 12792. О. Охлобыстин

**7948. Реакции и получение нитрилов. Цутида, Огата** (ニトリルの反応とその製造. 土田卓, 小方芳郎), 有機合成化学協会誌. Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1956, 14, № 6, 378–393 (япон.)  
Обзор. Библ. 117 назв.

**7949. Действие эпихлоргидрина на нитрил и эфиры 4-хлор-3-оксимасляной кислоты. Рамбо, Вессьер** (Action de l'épichlorhydrine sur le nitrile et les esters chloro-4 hydroxy-3 bityriques. Rambaud René, Vessière Michelle), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 5, 783–788 (франц.)

Исследовано взаимодействие эпихлоргидрина (I) с  $\text{CH}_2\text{ClCHONHCH}_2\text{CN}$  (II) или эфирами этой к-ты. В качестве катализаторов применялись пиридин и пиперидин (применение оснований, растворимых в реакционной смеси приводило к взрыву). I энергично реагирует с II, однако вместо  $\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{CN}$  (III), предполагав-

шийся механизм р-ции:  $\text{I} + \text{II} \rightarrow \text{III} + \text{CH}_2\text{ClCHONHCH}_2\text{Cl}$  (IV), был выделен изомерный ему нитрил *транс*- $\gamma$ -оксимасляной к-ты (V). Р-ция с эфирами идет аналогично и сопровождается образованием IV. В смеси 1 моля I с каплей пиридина, при 60° добавляют по каплям 1/3 моля II, нагревают до 100°, разгоняют, получают IV, выход 70–80%, т. кип. 64–65°/12 мм,  $n_D^{14.5}$  1,4856,  $d_4^{14.5}$  1,366, и V, выход ~10%, т. кип. 118,5–119,5°/12 мм,  $n_D^{16}$  1,479,  $d_4^{16}$  1,079; бензоат, т. пл. 43,5–44°. V содержит следы IV. Смесь 0,33 моля  $\text{CH}_2\text{ClCHONHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ , 1 моля I и 1 мл пиридина нагревают 10 час., 100°, разгоняют. Выход IV ~60%, выход  $\text{CH}_2\text{ONHCH} = \text{CHCOOC}_2\text{H}_5$  ~14%, т. кип. 122–124°/14 мм,  $n_D^{17}$  1,460,  $d_4^{17}$  1,087; *n*-нитробензоат, т. пл. 73,5°. В тех же условиях получают *транс*- $\text{HOCH}_2\text{CH} = \text{CHCOOC}_2\text{H}_5$  (VI), выход 38%, т. кип. 128,5–129°/13 мм,  $n_D^{19}$  1,4595,  $d_4^{19}$  1,044. Даны Раман-спектры II, IV, V, VI и 1,2-дихлорпропанола-1.

И. Котляревский

**7950. Реакции с нитрилом нитроуксусной кислоты. Рид, Кёлер** (Reaktionen mit Nitro-acetonitril. Ried Walter, Köhler Ernst), Liebig's Ann. Chem., 1956, 598, № 2, 145–158 (нем.)

Улучшен метод получения  $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{CN}$  (I) и изучены его свойства. I в присутствии  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  или  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  конденсируется с ароматич. альдегидами, кетонами, образует основания Манниха (OM) с пиперидином и морфолином. Попытка алкилирования соединений с кислотой СН-группой с помощью полученных OM осталась безрезультатной. Алкилирование I действием  $\text{RN}(\text{CH}_3)_2$  приводит к образованию  $\text{R}_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{CN}$ . В одном случае было выделено небольшое кол-во соли  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{CN}]^- (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ , которую авторы рассматривают как промежуточный продукт р-ции. Присоединение I к полярным многократным связям идет лишь в ограниченной степени: бензальдегид (II) реагирует с I по СО-группе,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CHNO}_2$ ,  $\text{CH}_2 = \text{CHCN}$ , азобензол не реагирует с I, бензальанилин (III) и его аналоги дают продукты присоединения, трудно поддающиеся очистке. Попытка омыления продуктов конденсации как в кислой, так и в щел. среде приводит к разрыву —C—C-связи. К р-ру 20 г NaOH в 40 мл воды добавляют при 47–48° 20 г  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , при сильном перемешивании по каплям прибавляют 45 мл конц. HCl (к-ты) (т-ра не выше +10°), метазоновую к-ту (IV) очищают двукратным растворением в 100 мл эфира

с последующим удалением р-рителя из высушенного р-ра током сухого воздуха. Выход IV 13–14 г. К кипящему р-ру 15 г IV в 75–80 мл абс. эфира прибавляют 17,5 г  $\text{SOCl}_2$ , кипятят 1 час, эфир испаряют током воздуха, остаток растворяют в 60 мл эфира, высушивают, обесцвечивают углем. После испарения эфира получают 4–5 г I. Значения  $K_{\text{с}}$  (для водн. р-ра I): 1,19·10<sup>-4</sup> при 26,6°; 1,55·10<sup>-4</sup> при 27,4° (по электропроводности); 1,37·10<sup>-3</sup> при 27° (кондуктометрич. титрованием); 0,0567 н. I, 0,1 н. NaOH). К р-ру 0,02 моля альдегида и 0,02 моля I в 8–10 мл абс. спирта добавляют немного  $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , нагревают до кипения. После охлаждения отделил  $\text{RCH} = \text{C}(\text{NO}_2)\text{CN}$ , кристаллизуют из  $\text{CCl}_4$ . Перечисляются: R, выход в %, т. пл. в °C: фенил — (V), 93, 100–101; пиперонилен —, 80, 149; 3-метокси-4-оксифенил —, 80, 168; фурил — (реакционную смесь выдерживают несколько часов при ~20°), 65–70, 126; 4-хлорфенил —, 116; 2-оксифенил —, 75, 136; 2-окси-3-метоксифенил —, 85, 155–156; 2-тионафен —, 93, 194; 3-тионафен —, 85, 203–204 (из ксилола или хлф.); 4-пиридин — ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )<sub>2</sub>NH, без нагревания), 35, 100 (разл.); 2,3-диметоксифенил —, 65, 101. При охлаждении смешивают 10 мл лигрина 0,73 г  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  и по 0,01 моля II и I, выдерживают два дня. Выход  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CHC}(\text{CH}_3) = \text{C}(\text{NO}_2)\text{CN}$  35%, т. пл. 146–148° (из  $\text{CCl}_4$ ). В тех же соотношениях, но с  $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{HCl}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в абс. спирте выход 65%. К смеси 0,01 моля ацетофенона и 0,02 моля I при хорошем охлаждении осторожно по каплям прибавляют 2 г  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ , выдерживают 2–3 недели, осадок промывают возможно малыми кол-вами спирта и эфира. Выход соли  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NHC}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)[\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CN}]_2$  30%, т. пл. 147–148°. С циклогексаном после короткого стояния получается  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} = [\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CN}]_2$ , выход 65–75%, т. пл. 149°. К 0,01 моля I при сильном охлаждении прибавляют 1 мл пиперидина (при конденсациях I по Манниху р-ция, во избежание взрыва, проводится в открытом сосуде при очень хорошем охлаждении и медленном добавлении амина), 0,75 мл формалина (можно прибавлять при ~20°). Кристаллич. кашу разбавляют спиртом. Выход  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CN}$  93–95%, т. пл. 155° (разл.). С морфолином соответственно образуется  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CN}$ , выход 85%, т. пл. 142° (разл.). С удвоенным кол-вом морфолина образуется четвертичная соль морфолина, выход 28%, т. пл. 100–102°. При охлаждении смешивают р-р 2 г I в смеси 10 мл абс. спирта и 10 мл эфира и 0,01 моля бензальдипиперидида. Получившееся масло кристаллизуется после нескольких часов стояния. Выход  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}[\text{N}^+\text{HC}_5\text{H}_9]_2 [\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CN}]_2^-$  90%, т. пл. 154–155°. К 0,02 моля  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  медленно при охлаждении прибавляют 0,01 моля I. Через 1–2 дня разбавляют небольшим кол-вом спирта. Очистка путем кипячения р-ра в ацетоне с углем. Выход  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{CN}$  80%, т. пл. 203–204°. К р-ру 0,05 г-атом Na в 100 мл абс. спирта прибавляют 0,05 моля I и 0,1 моля граммина, при кипении смешивают с р-ром 0,1 моля  $\text{CH}_3\text{J}$  в 25 мл спирта,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  удаляют током  $\text{N}_2$ , через 4–5 час. охлаждают, фильтруют, отгоняют спирт, разбавляют водой, кристаллизуют из спирта с углем. Выход дискатилнитроацетонитрила 47%, т. пл. 211–212° (разл.). 0,01 моля III в ксилоле смешивают при охлаждении с 0,01 моля I и 0,5 мл  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ . Через 12 час. аддукт промывают петр. эфиром и эфиром. Выход  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCN}(\text{O}-\text{ClC}_6\text{H}_4)\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CN}$  70%, т. пл. 198° (разл.). Выход  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCN}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CN}$  70%, т. пл. 207–208° (разл.); выход  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCN}(\text{H}-\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CN}$  80%, т. пл. 180–183° (разл.). Эквивалентные кол-ва V и анилина растворяют при нагревании в спирте. Через 12 час. аддукт отфильтровывают, растворяют в 2 н. NaOH, осаждают

— 129 —



гидраты (приведены в-ва, выход в %, т. пл. °C (разл.)): 3,4-бисдиметиламино-2,3-дихлорбутана, 60, 238, 1,4-дипиридил-2,3-дихлорбутана, 70, 248, 1,4-диморфолито-2,3-дихлорбутана, 60, 245. Примесь исходных VII—IX иногда повышает т-пу плавления. Р. Мильер 7953. Синтез синильной кислоты. Сасаки (青酸の合成. 佐々木一雄), 化学と工業, Kagaku to kōgō, Chem. and Chem. Ind., 1956, 9, № 4, 146—147 (япон).

Обзор. Библ. 74 назв.

7954. Биурет и родственные соединения. Курцер (Biuret and related compounds. Kurzer Frederick), Chem. Revs., 1956, 56, № 1, 95—197 (англ.).

Подробный обзор. Библ. 438 назв.

7955. Окисление органических сульфидов. Часть V. Продукты взаимодействия органических гидропероксидов с 2-алкенилсульфидами. Барнард (Oxidation of organic sulphides. Part V. The products of the reaction of organic hydroperoxides with alk-2-enyl sulphides. Barnard D.), J. Chem. Soc., 1956, March, 489—495 (англ.).

В дополнение к предыдущей работе (см. часть IV РЖХим, 1956, 74870), с целью выяснения применимости уравнения  $ROOH + R'SR'' = ROH + R'SOR''$  к  $R'SR''$  алильного строения, изучено взаимодействие  $(CH_3)_2C=COOH$  (I) и других  $ROOH$  с  $R'SR''$  в различных условиях. Для всех исследованных  $R'SR''$ , кроме  $n-C_4H_9SCH(CH_3)CH=CHCH_3$  (II) в р-ре  $CH_3OH$  получается стехиометрич. выход сульфоксида (СФО). В  $C_6H_6$  выходы колеблются от 90 до 5%, в зависимости от строения алильного радикала; наименьший выход также наблюдается для II. Замена в II  $n-C_4H_9$  на  $C_6H_5$  (III) или  $CH_3$  (IV) не оказывает влияния на выход. С повышением т-ры выход СФО уменьшается. Р-р 0,45 моля  $ROOH$  и ~1,2 моля  $R'SR''$  в соответствующем р-рителе дегазируют в вакууме, запаивают в сосуде из стекла «пирекс» в атмосфере  $N_2$ . После соответствующего нагревания отгоняют р-ритель в вакууме, фракционируют. Определяют СФО (Barnard, Hargrave, Analyt. Chim. Acta, 1951, 5, 536), двойные связи (озонирование, Boer, Kooyman, Analyt. Chim. Acta, 1951, 5, 550), перекисный кислород, исследуют ИК-спектры. Перечисляются  $R'SR''$ , выход СФО с I в  $CH_3OH$ , 100 час., 50°: выход с I в  $C_6H_6$ :  $C_4H_9SCH(CH_3)CH=CH_2$  (V), 98,8%, 18% (50°, 100° час.);  $n-C_4H_9SCH_2C(CH_3)=CH_2$  (VI); 100, 6%, 72% (50°, 100 час.), 58% (55°, 100 час.);  $n-C_4H_9SCH_2CH=CHCH_3$  (VII), 100%, 55%, (55°, 100 час.);  $(CH_3)_2SCHCH_2S$ , 99%, 20%, (55°, 100 час.);  $CH_2=CHCH_2SC_6H_5$ , 99,4%, 38% (55°, 100 час.); II, 11—96%, 5% (50°, 100 час.); III, —, 8% (50°, 190 час., запаивая в сосуде в атмосфере  $O_2$ ); IV, —, 8% (50°, 100 час.); V, —, 9% (50°, 100 час.);  $C_4H_9SCH_2CH=CHC_6H_5$ , —, 93% (55°, 100 час.);  $(C_6H_5)_2SCH_2S$ , —, 90% (55°, 100 час.); метилциклогексенилсульфид (VIII), —, 41% (55°, 100 час.);  $(CH_3)_2CSCH_2CH=CHCH_3$ , —, 62% (50°, 100 час.). Выход СФО из II с  $ROOH$  (R = циклогексенил (VIII)) 99,6% (55°, 100 час.). Выход СФО в зависимости от R в  $ROOH$ . Перечисляются сульфид, R в  $ROOH$ , т-ра, выход: VI, тетралил, 55°, 63%; VII, VIII, 55°, 71%; V, кумил, 50°, 16%; V, тетралил, 50°, 15%; V циклогексил, 50°, 18%; V, VIII, 50°, 88%; II, тетралил, 50°, 13%, II, циклогексил, 50°, 13%; II, VIII, 50°, 98%; VII, кумил, 55°, 79%; VII, тетралил, 55°, 74%; VII, циклогексил, 55°, 60%; VII, VIII, 55°, 97%.

Б. Мерков

7956. Синтезы и строение сульфосульфидов («дисульфоксидов»). Болдырев В. Г., Науч. зап. Львовск. политехн. ин-та, 1956, вып. 22, 71—84

На основании литературных данных для сульфосульфидов  $RSSO_2R'$  («дисульфоксидов»), соединений, близких по свойствам аллидину, принята структура эфиров

тиосульфоксидов. Приведен обзор методов синтеза сульфосульфидов. Библ. 30 назв.

И. Цветкова

7957. Алифатические окисульфоновые кислоты и их внутренние эфиры—сультоны. Часть II. Сультоны. Виллемс (The aliphatic hydroxysulphonic acids and their internal esters: the sultones. Part II. The sultones. Willem s J.), Bull. Soc. chim. belges, 1955, 64, № 11-12, 747—771 (англ.).

Изучены условия образования сультонов из окисульфоновых к-т, разработан метод синтеза сультонов и исследованы их некоторые р-ции. Образование сультонов происходит при повышенной т-ре, разбавление реакционной смеси кислотом или  $n-C_4H_9OSCH_2CH_2OH$  способствует р-ции; возможно образование лишь γ,δ и ε-сультонов. H-ионы не оказывают каталитич. влияния, дегидратирующие агенты также не влияют на образование сультонов. Найдено  $R_{эв}$  (эквивалент рефракции) среднее для  $O-SO_2$ -группы 9,74. Сультоны вступают в р-ции сульфалкилирования, в частности, алифатич. сультоны сульфалкилируют алкилмагниевые соединения; для идентификации сультонов использована р-ция с пиридином, при которой образуются пиридинов-бетаиновые соли. Щел. соль окисульфоновой к-ты растворяют в  $CH_3OH$  или спирте, насыщают  $HCl$  и к-ту (спирт. р-р) превращают в сультоном одним из методов: 1) перегоняют в вакууме, 2) спирт отгоняют, прибавляют двойной объем  $n-C_4H_9OSCH_2CH_2OH$ , отгоняют до 170°, перегоняют в вакууме, 3) спирт. р-р окисульфоновой к-ты постепенно прибавляют к кипящему  $(CH_3)_2C_6H_4$  (3 л  $(CH_3)_2C_6H_4$  на 1 моль к-ты), отгоняют воду, добавляя  $(CH_3)_2C_6H_4$ . Остаток промывают 2%-ным р-ром  $NaHCO_3$ , сультоном перегоняют в вакууме или осаждают бензином. Перечислены соль окисульфоновой к-ты, цифр образующегося из нее сультона, выход сультона в % по методам 1, 2, 3, константы сультона: т. кип. в °C/мм, т. пл. в °C и для сультонов (I—VIII)  $d^{25}_D$ ,  $n^{25}_D$ :  $HO(CH_2)_2SO_3Na$ , I, 40—50, 60, —, 121/1, 140/8, 31, —, —;  $OH(CH_2)_2SO_3Na$ , II, 50, 85, 89, 153/14, 15, 1, 4615, 1,3319;  $H_3CCH(OH)(CH_2)_2SO_3K$ , III, 50, 60, 76, 124/2, 157,5/14, —, 1,4500, 1,2929;  $H_3CCH(SO_3Na)(CH_2)_2OH$ , IV, 45, 45, 45, 124/1,5, —, 1,4525, 1,3004;  $H_3CCH(SO_3Na)CH_2CH(OH)CH_3$ , V, —, 47, 129/1, —, 1,4511, 1,2220;  $OH(CH_2)_2SO_3Na$ , VI, 41, 43, 44, 155—156/2, —, 1,4605, 1,2542;  $H_3CCH(OH)CH_2C(CH_3)_2SO_3Na$ , VII, 56, —, 70, 160/16, 50,5 (биз. + эф.), —, —;  $H_3C(CH_2)_2CH(SO_3Na)CH_2CH(OH)CH_3$ , VIII, 60, —, 73, 143—143,5/4,2, —, 1,4520, 1,3359;  $H_3C(CH_2)_2CH(OH)CH_2CH_2SO_3Na$ , (IX), 0, 32, 60, 141/2, —;  $H_3C(CH_2)_2CH(OH)(CH_2)_2SO_3Na$ , (X), 0, 21, 25, 126/0,4, —;  $(H_3C)_2CH(CH_2)_2CH(OH)CH_2CH_2SO_3Na$ , (XI), 0, 0, 46, 130/1,5, —;  $H_3C(CH_2)_2CH(SO_3Na)CH(CH_3)CH(OH)CH_3$ , (XII), —, —, 52, 128/1,5, —;  $H_3C(CH_2)_2CH(SO_3Na)CH_2CH(OH)CH_3$ , (XIII), —, —, 75, 145/0,6, —;  $H_3C(CH_2)_2CH(OH)CH_2CH_2SO_3Na$ , (XIV), 0, —, 42, 160—163/0,5, —;  $H_3C(CH_2)_2CH(SO_3Na)CH(CH_3)CH(OH)CH_3$ , (XV), —, —, 56, 155/1,5, —;  $H_3CCH(OH)CH_2CH_2CH_2SO_3Na$ , (XVI), 0, —, 63, —, полутвердое масло;  $H_3C(CH_2)_2CH(OH)CH_2CH_2SO_3Na$ , (XVII), 0, —, 54, —, 81 (из сп.),  $C_6H_5CH(SO_3Na)CH_2CH(OH)CH_3$ , (XVIII), 0, —, 91, —, 106 (из сп.), IX—XV перегоняются с разложением. Эквивалентные кол-ва  $C_6H_5NH_2$  и сультона в  $C_6H_6$  кипят 3—4 часа. Осаждается анилиналксилсульфоксидом (выходы ~100%). Перечислены сультоном, анилиналксилсульфоксидом, т. пл. ее в °C, р-ритель, перекристаллизация: I,  $C_6H_5NH(CH_2)_2SO_3Na$ , 248—249, 90%-ный сп.; III,  $C_6H_5NHCH(CH_3)(CH_2)_2SO_3Na$ , 276—278, вода; IV,  $C_6H_5NH(CH_2)_2CH(SO_3Na)CH_3$ , 254,  $CH_3OH$ ; VII,  $C_6H_5NHCH(CH_3)CH_2C(CH_3)_2SO_3Na$ , 267—268, сп.; VIII,  $C_6H_5NHCH(CH_3)CH_2CH(SO_3Na)(CH_2)_2CH_3$ , 235,5—236,  $C_6H_5OH$ . Смесь 1,09 г  $n-HOC_6H_4NH_2$  и 1 г I нагревают

30 мин. при 100°, амниофепол удаляют ацетоном (нагревание), остается  $n\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{SO}_3\text{H}$ , выход 83%, т. пл. 249° (из воды). 0,01 моля II и 0,01 моля  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$  в 25 мл  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$  кипятят 6 час, обрабатывают эфиром, получают  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , т. пл. 172–173° (из  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , затем из  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ ). I кипит с избытком пиридина, осаждается бетаино-

вая соль  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{SO}_3^-$ , выход 100%, т. пл. 261° (водн. сп.). Так же получены аналогичные бетаиновые соли II–XVIII (перечислены сульфаты, т. пл. соли в °С, р-ритель перекристаллизации): II, 239,  $n\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ ; III, 240, сп.; IV, 246,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; V, 270–271, сп.; VI, 233–234, сп.; VII, 253–254,  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ ; VIII, 230–232,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  + эф.; IX, 262–263, сп + эф.; X, 263–264, сп. + эф.; XI, 229–230, абс. сп. + эф.; XII, 245–246,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ; XIII, 185, сп. + эф.; XIV, 222,5

–223,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ; XV, соединение  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{SO}_3^-)(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$  очень гигроскопично; XVI, 155, сп. + эф.; XVII, 214–215, абс. сп.; XVIII, 295–296,5, сп. + вода. К 0,02 моля II прибавляют р-р 0,02 моля  $\beta$ -нафтола в 0,8 г NaOH, осаждают  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{SO}_3\text{Na}$  (из водн. сп.). Аналогично из I,5 г VI получают  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{SO}_3\text{Na}$ , выход 93%. К  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  (из 0,12 моля Mg, 0,1 моля  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  и 45 мл эф.) прибавляют при 0° 0,1 моля II в 79 мл абс. эфира, через 1 час смесь разлагают, водн. слой концентрируют, обрабатывают  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , фильтруют, избыток  $\text{K}_2\text{CO}_3$  нейтрализуют  $\text{H}_2\text{SO}_4$  из фильтрата выделяют  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3\text{K}$  (XIX), выход 60%; (из абс. сп.). 1,88 г XIX в 150 мл воды пропускают через кислый ионообменник (Церолит 215), элюат концентрируют и обрабатывают 1 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NNH}_2$ , получают  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3\text{NNHNC}_6\text{H}_5$ , т. пл. 101,5–102° (из  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ). Часть I см. РЖХим, 1956, 39500. Е. Караулова

7958. Гидрирование изопропенилциклопропана в присутствии палладиевой черни. Казанский Б. А., Лукина М. Ю., Малышев А. И., Алексанян В. Т., Стерин Х. Е., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 1, 36–42

Установлено, что при гидрировании изопропенилциклопропана (I) над Pd-чернью при 18–20° (без давления) образуется не изопропилциклопропан, а 2-метилпентан-2-ин (II). При неполном гидрировании обнаружены (по спектрам комб. расс.): I, 2-метилпентен-1 (III) и 2-метилпентен-2 (IV). Авторы считают, что II получается из III и IV. Образование III и IV авторы объясняют, рассматривая I как сопряженную систему двойной связи и трехчленного цикла, причем сопряжение ослабляет C—C-связь, соседнюю с заместителем, что приводит к большей легкости присоединения  $\text{H}_2$  к циклу. Вначале образуется III, который изомеризуется в IV, что подтверждается получением одинаковых по колич. составу смесей III и IV при гидрировании порошков III и IV над Pd-чернью 0,2 молями  $\text{H}_2$ . I не изомеризуется при вазальтации его спирт. р-ра с Pd-чернью. I, т. кип. 70,5°/760 мм,  $n_D^{20}$  1,4255,  $d_4^{20}$  0,7517, получен из метилциклопропилькетона и  $\text{CH}_3\text{MgI}$  с последующей дегидратацией образующегося диметилциклопропилькарбинола  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Дегидратацией ( $\text{J}_2$ ) 2-метилпентанола-2 с последующей разгонкой смеси (колонка 100 теоретич. тарелок) выделены III (т. кип. 61,4°/760 мм,  $n_D^{20}$  1,3918,  $d_4^{20}$  0,6802) и IV (т. кип. 66,9°/760 мм,  $n_D^{20}$  1,4004,  $d_4^{20}$  0,6862). Приведены значения частот и фотографии спектров комб. расс. I, III и IV. В. Антонов. 7959. Циклопропаны. II. Перегруппировка циклопропилкарбинола. Вальборский, Хорияк (Cyclopropanes. II. A cyclopropylcarbinyl rearrangement. Walborsky H. M., Horiauk F. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 23, 6396–6397 (англ.)

При взаимодействии хлорангидрида 2,2-дифенилциклопропан-карбонной-1-к-ты (I) (см. сообщение I РЖХим, 1956, 74757) с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  и последующим омылением HCl (к-той) вместо 1-бензоил-2,2-дифенилциклопропана получен 1,1,4,4-тетрафенилбутадие-1,3 (II). Р-ция идет через промежуточное образование 2,2-дифенилциклопропилдифенилкарбинола (III), который в процессе омыления перегруппировывается в II. При обработке III различными кислотными агентами получен II. Авторы считают, что перегруппировка III в II идет с размыканием трехчленного цикла циклопропилкарбинола, образующегося из III, и с отщеплением  $\text{H}^+$ . К кипящему эфирному р-ру 0,021 моля I прибавляли 0,023 моля  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  (1,5 часа), кипятили 1 час, обрабатывали 25 мл бн. HCl и льдом, получен II, выход 60%, т. пл. 196–196,6° (из хлф.- $\text{CH}_3\text{OH}$ ). II также получен из  $(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  (Valeur M., Bull. Soc. chim., 1903, 29, 683). Из 0,0151 моля метилового эфира 2,2-дифенилциклопропанкарбонной к-ты и 0,0453 моля  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  (размешивали 2 дня, кипятили 30 мин., обрабатывали 2,5 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 25 мл воды) получен III, выход 62%, т. пл. 131–132,2° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -бэл). III реагировал с различными агентами в условиях (приведены последовательно реагент, т-ра р-ции в °С, время в мин., выход II):  $\text{PBr}_3$ , 20, 30, 68%;  $\text{CH}_3\text{COCl}$ , 20, 5, 63%;  $\text{CH}_3\text{COCl}$ – $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ , на холоду, 15, 0, 11 г (из 0,2 г III);  $\text{SOCl}_2$ , 20, 10, 53%;  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 190, —, 58%;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 20, 15, 81%. В. Антонов

7960. Синтезы, очистка и свойства некоторых полиалкилциклопропанов: восстановление  $\alpha$ -,  $\gamma$ -дибромидов. Келсо, Гринли, Дерфер, Бурд (The synthesis, purification and properties of some polyalkylcyclopropanes: reduction of  $\alpha$ -,  $\gamma$ -dibromides. Kelso Robert G., Greenlee Kenneth W., Derfer John M., Boord Cecil E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 7, 1751–1755 (англ.)

Осуществлен синтез ряда замещ. циклопропанов (I) восстановлением соответствующих  $\alpha$ -,  $\gamma$ -дибромалкинов (II) Zn-пылью по методу Густавсона. Для получения II синтезирован ряд гликолей (приведены название, выход в %, т. кип. в °С/мм,  $n_D^{20}$ ): 3-метил-пентадиол-2,4, 39 (п 33), 115/21, —; 3-метил-гексантиол-2,4, 40, 116/17, 1,4445; 2,3,3,4-тетраметил-пентадиол-2,4, 37, 125/20 (т. пл. 74°), —; гексантиол-2,4, 30, 83–85/2, 1,439. Действием  $\text{PBr}_3$  при –20° –5° в инертном р-рителе на эти гликоли, а также на пентадиол-2,4 и гексантиол-2,4 получены соответственно (приведены название II, выход в %, т. кип. в °С/мм,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ ): 2,4-дибром-3-метилпентан, 60, 98/36, 1,5100 —; 2,4-дибром-3-метилгексан, 57, 85/4, 1,5003, 1,5035; 2,4-дибром-2,3,3,4-тетраметилпентан (не очищался); 2,4-дибромгексан (III), 65, 75/10, 1,4984, 1,5745; 2,4-дибромпентан, 60, 70/17, 1,4960, 1,6302; 2,4-дибромгексан, 87, 99/12, 1,4936 —. Из 2-метил-пентадиола-1,3 действием  $\text{PBr}_3$  при 35–45° (в расплаве или р-ре в  $n$ -пентане) получен 1,3-дибром-2-метилпентан (IV), выход 38%, т. кип. 86°/9 мм,  $n_D^{20}$  1,5023,  $d_4^{20}$  1,5664. 2,4-дибром-2,4-диметилпентан (V) синтезирован из 2,4-дифенил-пентадиола-1,3 присоединением HBr (газа). V не очищался ввиду его нестойкости. Циклизация II проводилась в условиях, описанных ранее (см. Kelso R. G. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 287). При этом получали смесь I и соответствующих парафина (VI) и олефина (VII) в качестве побочных продуктов. Смесь обрабатывали  $\text{KMnO}_4$  и разгоняли на двух колонках (15 и 35 теоретич. тарелок). Получены I (ниже приведены положение и название заместителей, конфигурация и для каждого стереоизомера последовательно: т. кип. в °С,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$  и степень чистоты в %): 1,2,3-триметил (1a),

*транс*—; 39,7, 1,3873, 0,6979, 95, *цис*—67, 1,393—1,396, —, —; 1,2-диметил-3-этил (16) *транс*—; 84—84,5, 1,4004—1,4000, 0,7244 — 0,7200, —, *цис*—; 98, 1,4122, 0,7462, 95; 1,1,2,2,3,3-гексаметил (1в), 124—125, 1,4291, 0,7685, 90; 1-метил-2-этил (1г), *транс*—; 58,66, 1,3846, 0,6935, 97, *цис*—; 67,01, 1,3953, 0,7146, 97; 1,2-диметил (1д), *транс*—; 28,20, 1,3710, 0,6698, 99,5, *цис*—; 37,03, 1,3830, 0,6941, 99,9; 1-метил-2-н-пропил (1е), *транс*—; 88,9, 1,3976, 0,7155, 95—; *цис*—; 96,6, 1,4051, 0,7295, 95; 1,1,2,2-тетраметил (1ж), 78,85°, 1,4009, 0,7186, 99,9. Изучая зависимость течения р-ции циклизации II от их строения, авторы рассматривают 6 типов II по степени замещения С-атомов, связанных с Вг. Ниже приведены суммарный выход смеси I, VI и VII, состав смеси (I:VI:VII) в % и отношение *транс*:*цис*-изомеров: Ia 80—90, 20—25; Iб 75—80, 5:4; Iв 79, 30:10:60, 8:3; Iв 25, 21:21:58, —; Iг (из III), 68, 65:6:29, 3:5; Iг (из IV), 74, 78:2:20, 6:7; Iд, 85, 90:0:10:2:3; Iе, 93, 84:3:13, 5:7; Iж, 79, 65:17:18, —. Отмечено, что значительное кол-во побочного VII образуется при циклизации вторично-вторичных, вторично-третичных и третично-третичных II, особенно, если атом, разделяющий оба связанных с Вг атома третичный или четвертичный. Последнее, по-видимому, объясняется легкостью изомеризации таких II в α,β-дибромалканы. В. Антонов

**7961. Циклизация изоктана в 1,1,3-триметилциклопентан. Либерман А. Л., Лапшина Т. В., Казанский Б. А., Докл. АН СССР, 1955, 105, № 4, 727—730**

Циклизацией изоктана (I) в 1,1,3-триметилциклопентан (II) и выделением II доказано, что парафины в присутствии Pt/C могут циклизоваться с образованием циклопентанов (РЖХим, 1954, 37599). Над 50 см<sup>3</sup>Pt/C (20 % Pt), приготовленного по Зелинскому Н. Д. (Избр. тр., 2, Изд. АН СССР, 1941, 150, 244), пропускалось 300 мл I при 310° и объемной скорости 0,16—0,19. Выход II на свежеприготовленном катализаторе 25—32%; в последующих опытах выход II убывал, но по истечении 15—20 час. работы катализатор «стабилизировался». Катализаты содержали ~1% олефинов и убывающее от опыта к опыту (от 5—6% до 1%) кол-во ароматики. Катализаты, освобожденные фильтрованием через силикагель от ароматики и олефинов, были соединены (160 г с содержанием 14% циклопентанов) и перегнаны на колонке 100 теоретич. тарелок; выделено 7,4 г II. Термодинамич. расчеты, сделанные для 5 углеводородов, показывают, что способность к циклизации находится в зависимости от строения углеводорода и что равновесие р-ции  $C_nH_{2n+2} \rightleftharpoons C_nH_{2n} + H_2$ , где  $C_nH_{2n}$  углеводород ряда циклопентана, смещается вправо по мере возрастания т-ры р-ции. Л. Нахпетян

**7962. Изучение β-2-цианотил-2-цианоциклопентанона.**

**1. Получение и раскрытие цикла. Ламан (Etude de la β-cyanéthyl-2 cyano-2 cyclopentanone, I. Préparation et ouverture du cycle. L a m a n t M a u r i c e), С. г. Acad. sci., 1956, 242, № 3, 380—382 (франц.)**

При конденсации 2-цианоциклопентанона с  $CH_2 = CHCN$  в р-ре  $CH_3OH$  и в присутствии  $CH_3OK$  получается β-2-цианотил-2-цианоциклопентанон (I), выход 90%, т. кип. 217—218°/21 мм  $n_D^{25} 1,4668$ ,  $d_4^{25} 1,131$ ; семикарбазон I, т. пл. 215°; фенилгидразон I, т. пл. 128—129°. При кипячении I с избытком NaOH с последующим подкислением HCl (к-той) и извлечением эфиром получается 4-карбоксипробковая к-та, выход 100%, т. пл. 112°. I при кипячении с конц.  $HNO_3$  в присутствии  $V_2O_5$  дает γ, γ-дикарбоксипимелиновую к-ту (II), выход 92%, т. пл. 187° (разл.). При нагревании II до 200° образуется γ-карбоксипимелиновая к-та, т. пл. 115°. Кипячением I с конц. HCl (к-той) получена 2-циклопентанон-2-β-пропионовая к-та, т. кип.

182°/15 мм; семикарбазон, т. пл. 219°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 170°. В. Антонов

**7963. Новые методы получения и химия 1,2-дихлорциклопентен-3,5-диона. Мак-Бин, Роберто, Динберге (New methods of preparation and the chemistry of 1,2-dichlorocyclopentene-3,5-dione. McBee E. T., Roberts C. W., Dinbergs K.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 2, 489—491 (англ.)**

При действии на 1,2,3,3,5,5-гексахлор-4-(дихлорметилен)-циклопентен (I) р-ра KOH в  $CH_3OH$  получается вместо 3,3,5,5-тетраметокси-1,2-дихлор-4-(дихлорметилен)-циклопентена два продукта: с т. пл. 115,5—116,5° общей ф-лы  $C_5H_2Cl_4(OCH_3)_2$  (II) и с т. пл. 78—79° (III). Строение этих продуктов полностью установить не удалось. Образование II указывает на замещение Cl в I на H. При омылении II  $H_2SO_4$  при 5—9° или р-ром HCl (к-ты) в кипящем  $CH_3OH$  выделяется  $CO_2$  и получается 1,2-дихлорциклопентен-дион-3,5 (IV). Строение IV подтверждается УФ- и ИК-спектрами. IV так же получается при действии на III  $H_2SO_4$  при 95°. При омылении II разб. HCl (к-той) получается в-во  $C_5H_4Cl_2O_2$  (V), являющееся, по-видимому, продуктом омыления двух  $OCH_3$ -групп. Проверены опыты (см. Roedig A., Liebigs Ann. Chem. 1950, 569, 161) по действию кипящего 95%-ного  $C_2H_5ON$  на 1,2-дихлор-4-(дихлорметилен)-циклопентен-дион-3,5 (VI). Установлено, что образующийся при этом продукт (т. пл. 163,5—164°, см. там же) идентичен IV. Авторы считают, что превращение IV в VI идет через стадию образования соответствующей карбоновой к-ты с последующим декарбоксилированием. Выделить промежуточный продукт не удалось. Хлорирование IV дает 2,2,4,5-тетрахлорциклопентен-дион-1,3 (VII) с т. пл. 65—66,5°, строение которого подтверждено УФ- и ИК-спектрами. При бромировании IV в уксусной кислоте получается 2,2,4,5-тетрабромциклопентен-дион-1,3 (VIII). К суспензии 0,5 моля I в 800 мл метилового спирта приливали на холоду (1 час) 2 моля KOH в 600 мл  $CH_3OH$ . Массу выдерживали 2 часа, нагревали до 50°, выдерживали 30 мин. и охлаждали. Затем нагрев и выдержку повторяли. Через 6 час. реакционную массу фильтровали, фильтрат выливали в 2 л воды и получали 130 г продукта, дробная кристаллизация которого (из петр. эфира) дала II и III. В другом опыте (т-ра выдержки 60°, длительность р-ции 8 час.) выход II составил 73%. К 0,033 моля II приливали 70 мл конц.  $H_2SO_4$ , смесь размешивали в токе  $N_2$  до прекращения выделения углекислого газа, нагревали до 50° (30 мин.) и выдерживали при 20°. Массу выливали на лед и получали IV, выход 50%, т. пл. 163—164° (из лигр.). Проведение р-ции при 5—9° не увеличивает выхода IV. Из VI получали IV с выходом 41%. Смесь 0,16 моля II, 27 мл разб. (1:1) HCl (к-ты) и 30 мл  $CH_3OH$  размешивали 1,5 часа. Получено 37 г V, т. кип. 105—109°/1—1,5 мм,  $n_D^{20} 1,5293$ ; застывает при охлаждении твердой  $CO_2$ , т. пл. 35,5—36,5°. 0,06 моля IV хлорировали в 140 мл лед.  $CH_3COOH$  7,5 часа при 100°. После удаления р-рителя и разбавления водой получали VII, выход 60%, т. пл. 65—66,5° (из петр. эф.). К 0,036 моля IV в 50 мл лед.  $CH_3COOH$  при 100° прибавляли по каплям 0,075 моля  $Br_2$  в 50 мл  $CH_3COOH$ . Массу выдерживали при 100° 3 часа, выливали в воду и получали VIII, выход 82%, т. пл. 140—142,5° (из петр. эф.). Приведены УФ- и ИК-спектры II, IV, V, VII и VIII. В. Антонов

**7964. Световые реакции о-хинондиазидов. Фотосинтез производных циклопентадиена и пиррола. Зюс (Lichtreaktion von o-Chinondiaziden. Photosynthese von Zyklopentadien- und Pyrrolabkömmungen. S ü s O.), Z. wiss. Photograph., 1955, 50, Teil 2, № 142, 476—517 (нем.)**



Обзор опубликованных работ автора. Библ. 47 назв.

**7965. Реакция элиминирования в 1,2-диметилциклогексильной системе.** Невитт, Хаммонд (Elimination reactions of the 1,2-dimethylcyclohexyl system. Nevitt Thomas D., Hammond George S.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 16, 4124—4127 (англ.)

Исследован характер р-ции элиминирования в 1,2-диметилциклогексильной системе и показана возможность применения ее для установления структуры. Цис- и транс-1,2-диметилциклогексаноли (I) получены действием  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  на 2-метилциклогексанон обычным методом. Остатки кетона удаляли нагреванием с *n*-нитрофенилгидразином. Смесь цис- и транс-I разделяли ректификацией. Выход цис-I, 7—10%, т. кип. 95,7°/53 мм,  $n_D^{25}$  1,4628; транс-I, т. кип. 86,8°/52 мм,  $n_D^{25}$  1,4588; 1-метилциклогексанол (II) готовили аналогичным путем, выход 10%, т. кип. 68°/24 мм,  $n_D^{25}$  1,4582. Ацетаты получали действием на 0,05 моля спирта (I или II) 0,1 моля хлористого ацетила в присутствии 30 мл диметиламина. Смесь оставляли стоять 1 час при ~20° и 3—4 часа нагревали на водяной бане. Затем обрабатывали 10%-ной HCl и экстрагировали пентаном. Выходы колич. Ниже приведены т. кип. в °C/мм и  $n_D^{25}$  для ацетатов цис-I, транс-I и II соответственно: 84/18, 1,4440; 78/20, 1,4401; 74/20, 1,4435. Транс-1,2-диметилциклогексилбромид (III) готовили действием HBr на 1,2-диметилциклогексен в пентане. Цис-III с небольшим выходом получали из HBr и цис-I. Пирролиз транс-1,2-диметилциклогексилacetата (IV) над стеклянной спиральной насадкой при 450° со скоростью 2—3 капли в 1 мин. приводил к образованию 88—93% 2-метилциклогексана (V) и 7—12% 2,3-диметилциклогексана (VI). Пирролизом цис-IV получали 86—91% V, 5% VI и 4—9% 1,2-диметилциклогексана (VII), который отсутствует в продуктах пирролиза транс-IV. Смеси олефинов анализировались по ИК-спектрам при сравнении с искусств. смесью из тех же олефинов. Незменность структуры системы в процессе этерификации доказана получением исходных спиртов восстановлением  $\text{LiAlH}_4$  эфиров. Изучена р-ция отщепления HBr от транс-III гетеропиклич. оснований: пиридином, 2-пиклином, 2,6-длутидином при ~20° в течение 4 дней. Скорость р-ции убывает в указанном порядке. При 100° обнаружены значительные кол-ва экзометиленовых соединений при применении пиклолина и особенно длутидина. Р-цию сольволиза III проводили в 55,4 мол. %-ном водн. метилатилкетоне в 98%-ном  $\text{CH}_3\text{OH}$  или 98%-ном  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Константы скорости р-ции элиминирования второго порядка измерялись с  $\text{CH}_3\text{ONa}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  в сухом  $\text{CH}_3\text{OH}$  или  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Найдено, что скорость элиминирования HBr транс-III в 12 раз больше, чем цис-III, что объясняют полным положением Br в транс-конфигурации и колпандностью Br с полюсными  $\alpha$ -атомами H. Приведены ИК-спектры 1-метилциклогексана, метиленициклогексана, V, VI и VII.

**7966. Циклические диены. XV. 3-метил-1,2-диметиленициклогексан.** Бейли, Хадсон (Cyclic diene s. XV. 3-methyl-1,2-dimethylcyclohexene. Bailey William J., Hudson Robert L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 3, 670—672 (англ.)

О осуществлен синтез 3-метил-1,2-диметиленициклогексана (I), исходя из пентадена-1,3 (II). Смесь цис- и транс-II конденсировали с маленовым ангидридом (III) и аддукт, без выделения, этерифицировали  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Полученный диэтиловый эфир 3-метил-цис- $\Delta^4$ -тетрагидрофталевой к-ты (IV к-та) восстанавливали  $\text{LiAlH}_4$ , продукт р-ции ацилировали  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и выделили 3-метил- $\Delta^4$ -тетрагидрофталилдидианетат (V). Кроме того, V получали следующим способом: ангидрид IV восстанавли-

вали  $\text{LiAlH}_4$  в 3-метил-цис- $\Delta^4$ -тетрагидрофталиевый спирт (VI). Ацилированием VI получали V. Авторы отмечают трудность выделения ангидрида IV из реакционной смеси. Восстановление V скелетным Ni-катализатором дает 3-метилгексагидрофталилдидианетат (VII). Пирролизом VII получали I. Наряду с I выделяли, по-видимому, смесь 3-метил-2-метил-1-ацетоксиметилциклогексана (VIII) и 3-метил-1-метил-2-ацетоксиметилциклогексана (IX). Строение I подтверждено УФ- и ИК-спектрами. Взаимодействием I и III получен ангидрид 8-метил- $\Delta^8(10)$ -октагидрофталиин-дикарбоновой-2,3 к-ты (X), а из I и 1,4-нафтохинона (XI)—1-метил-1,2,3,4,5,6а,6,11,11а,12-декагидрофтацен-дион-6,11 (XII). 3-Метиленициклогексен не реагирует с I. К р-ру 7,76 моля III в 2 л сухого  $\text{C}_6\text{H}_6$ , содержащего 2 г *n*-трет-бутилпирокатехина, при 0° прибавляли по каплям 8 молей р-ра II в 1 л сухого  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Смесь оставляли при 0° на 5 дней. Продукт р-ции, после отгонки р-рителя, кипятили 48 час. со смесью 2200 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 644 г абс.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и 5 г конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Массу обрабатывали 1 л ледяной воды и из безводного слоя выделяли диэтиловый эфир IV, выход 24%, т. кип. 115—120°/2,7 мм,  $n_D^{25}$  1,4604. 0,79 моля диэтилового эфира IV восстанавливали 42 г  $\text{LiAlH}_4$  в 1200 мл сухого эфира в VI. Неочищ. VI кипятили 6 дней с 550 г  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и 60 г  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Перегонкой выделяли V, выход 81%, т. кип. 129—130°/2,5 мм,  $n_D^{25}$  1,4672. Ангидрид IV (выход 30%, т. пл. 61—62°) получали из смеси цис- и транс-II и III. Восстановлением ангидрида IV  $\text{LiAlH}_4$  получали чистый VI, выход 77%, т. кип. 129—130°/2,5 мм,  $n_D^{25}$  1,5005. Из VI (0,59 моля) кипячением 48 час. со смесью 500 г  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и 60 г  $\text{CH}_3\text{COOH}$  получали V с выходом 94%. Смесь 1,12 моля V и 25 г скелетного Ni-катализатора (марки W-5) (см. Adkins H., Billica H. R., J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 695) гидрировали при 150° и 98,5 ат., получали VII, выход 93%, т. кип. 107°/0,7 мм,  $n_D^{25}$  1,4583. 0,55 моля VII пропускали со скоростью 1,5 г/мин через трубку, нагретую до 520° в токе  $\text{N}_2$ . Пирролизат охлаждали смесью твердого  $\text{CO}_2$  и ацетона, растворяли в эфире и отмывали от  $\text{CH}_3\text{COOH}$  дистилл. водой. Титрованием найдено 78% теоретич. кол-ва  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Из эфирного р-ра выделен I, выход 59%, т. кип. 47°/25 мм,  $n_D^{25}$  1,4704, а также смесь VIII и IX, выход 26%, т. кип. 72°/2,2 мм,  $n_D^{25}$  1,4641, и 6 г непрореагировавшего VII. 0,025 моля I 0,02 III кипятили 1 час в р-ре 50 мл эфира, выделено 41% X, т. пл. 124,5° (из эф.). Кипячением (12 час.) смеси 0,0125 моля XI, 0,0328 моля I и 100 мл эфира получали XII, выход 29%, т. пл. 138—139° (из петр. эф.). Сообщение XIV см. РЖХим. 1956, 22376. В. Антонов

**7967. Химия полигалондциклогексанов. Сообщение XXXII. Исследование продуктов хлорирования циклогексана.** Римшнейдер (Untersuchungen über Chlorierungsprodukte des Cyclohexans. Mitteilung XXXII der Reihe «Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen». Riem Schneider Randolph), Monatsh. Chem., 1955, 86, № 1, 101—116 (нем.)

Исследовано дальнейшее действие хлора на отдельные продукты хлорирования циклогексана (I). Так из 1,1-дихлорциклогексана (1 ЭП) (II) получен тетрахлорциклогексан (III), т. пл. 125—126°, дипольный момент (ДМ) 0) неизвестной структуры и конфигурации (ранее получен из I). III получен также из транс-1,4-дихлорциклогексана (1Э 4Э)  $\rightleftharpoons$  (1П 4П) (IV), наряду с  $\alpha$ -1,1,2,4,4,5-гексахлорциклогексаном (1Э 2Э 4Э 5Э) (V) и  $\beta$ -1,2,4,5-тетрахлорциклогексаном (1Э 2Э 4Э 5Э) (VI). Найдено, что хлорирование III приводит к V. При хлорировании VI образуются V и неизвестной структуры и конфигурации гексахлорциклогексан, (VII), т. пл. 109—110°, и гентахлорциклогексан (VIII), т. пл.

119—120°. VII получен также из  $\alpha$ -1,2,4,5-тетрахлорциклогексана (1ЭП 2ЭП 4ЭП 5ЭП) (IX). Найдено, что дальнейшим хлорированием VII превращается в VIII. Хлорирование V приводит к VIII,  $\alpha$ - и  $\beta$ -1,1,2,3,4,4,5,6-октахлорциклогексанам (1ЭП 2ЭП 3ЭП 4ЭП 5ЭП 6ЭП и 1ЭП 2ЭП 3ЭП 4ЭП 5ЭП 6ЭП) и 1,1,2,2,3,4,4,5,6-эпихлорциклогексану (1ЭП 2ЭП 3ЭП 4ЭП 5ЭП 6ЭП) (X). Найдено, что VIII при дальнейшем хлорировании легче дает 1,2,3,3,4,4,5,5,6,6-декахлорциклогексен-1 (1ЭП 2ЭП 3ЭП 4ЭП 5ЭП 6ЭП) (XI), чем X. Автор не обнаружил в продуктах хлорирования I (Sabatier P., Mailhe A., C. r. Acad. sci., 1903, 137, 241) 1,3,5-трихлорциклогексана. Обнаружен тетрахлорциклогексан (XII), т. пл. 110—111°, (Riemschneider R., Angew. Chem., 1952, 64, 30), ДМ 3,18 D. Слова выделены также гентахлорциклогексан, т. пл. 124—125°,  $\beta$ -1,1,2,2,3,4,5,6-октахлорциклогексан, т. пл. 102°, ДМ 1,82 D, что говорит за (1ЭП 2ЭП 3ЭП 4ЭП 5ЭП 6ЭП)-конфигурацию, и неизвестный гексахлорциклогексан, не принадлежащий к 1,2,3,4,5,6-ряду. Показано, что III (0,01 M p-p в 50%-ном сп., 80°, 0,75 часа) под действием Zn-пыли отщепляет 3 Cl-атома. VII под действием Zn (кипение 1 час в  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) дает 1,2,4,5-тетрахлорциклогексен-1 (XIII), выход 90%, т. пл. 107—108°. Структура XIII доказана тем, что под действием Zn в более жестких условиях (сп., кипение 2 часа) он дает жидкий 1,2-дихлорциклогександиен-1,4 (XIV); под действием 0,5 н. p-pa KOH в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (кипение 2 часа) — *o*-дихлорбензол (идентифицирован в виде 1-нитро-3,4-дихлорбензола), т. пл. 39—40° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Кроме того, двойная связь в XIII инертна к галогенам и окислителям, что свойственно  $\text{C}=\text{CCl}_2$ -связи. XIV доказан бромированием в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , которое приводит к 4,5-дибром-1,2-дихлорциклогексену-1, т. пл. 102—104° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). При хлорировании XIV образуется XIII. Найдено, что под действием 2н. p-pa KOH (30°, 48 час., кипение 1 час) III дает 1,4-дихлорциклогександиен-1,4, т. пл. 62—63° (при кипении 6 час. отщепляется 3 HCl). Из VII в тех же условиях (кипение 3 часа) образуется 1,2,4-трихлорбензол,  $n_D^{20}$  1,559 (идентифицирован в виде 1,3-динитро-2,4,5-трихлорбензола, т. пл. 102,5—103°). VIII под действием KOH в  $\text{CH}_3\text{OH}$  дает 1,2,4,5-тетрахлорбензол (XV), т. пл. 140°. Найдено, что III устойчивее к действию щелочи, чем VII, а VII устойчивее, чем VIII. VII также устойчивее, чем V,  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ - и  $\zeta$ -1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексаны. VIII при pH 9—9,5 (15—20°) отщепляет 1,3 кол-ва HCl, отщепляющегося в тех же условиях от  $\alpha$ - и  $\gamma$ -1,1,2,3,4,5,6-гептахлорциклогексанов. Из эксперим. данных сделано заключение, что III является 1,1,4,4-тетрахлорциклогексаном (1ЭП 4ЭП). Доказательства: а) III образуется из II и IV, но не образуется из *цис*- и *транс*-1,2-дихлор- и 1,1,2-трихлорциклогексанов; б) при хлорировании III образуется V, а из тетрахлорциклогексанов с ДМ, равным 0, V могут дать только (1ЭП 4ЭП), (1ЭП 2ЭП 4ЭП 5ЭП) и (1ЭП 2ЭП 4ЭП 5ЭП); последние две структуры отпадают, так как не имеют  $\text{CCl}_2$ -группы; в) высокая термич. стойкость и стойкость к щелочам отвечает высокой симметрии III; г) отщепление 3Cl под действием Zn доказывает наличие 1 или 2  $\text{CCl}_2$ -групп. VII приписана структура и конфигурация 1,1,2,2,4,5-гексахлорциклогексана (1ЭП 2ЭП 4ЭП 5ЭП). Доказательства: а) VII образуется из VI и IX, но не из III и для него возможны следующие положения Cl-атомов: 1,1,2,2,4,5, 1,1,2,3,4,5, 1,1,2,3,4,6, 1,1,2,3,5,6, 1,1,2,4,5,5, 1,1,2,4,4,5 и 1,2,3,4,5,6; VII отщепляет 2Cl и образует XIII, что возможно только из первых 5 структур; в) так как XIII имеет структуру 1,2,4,5-, то VII является 1,1,2,2,4,5-изомером; г) конфигурация VII доказывается его образованием из VI и IX (выписаны все конфигурации, возможные для данной структуры); ДМ для VII 0,65D, вычислен для (1ЭП 2ЭП 4ЭП 5ЭП) 0,21D. VIII приписана структура и

конфигурация 1,1,2,2,4,4,5-гентахлорциклогексана (1ЭП 2ЭП 4ЭП 5ЭП). Доказательства: а) VIII образуется из VII и для него возможны только структуры (1ЭП 2ЭП 4ЭП 5ЭП), (1ЭП 2ЭП 3ЭП 4ЭП 5ЭП) и (1ЭП 2ЭП 3ЭП 4ЭП 5ЭП); б) две последние структуры отпадают, так как из них не может образоваться под действием щелочи XV; в) хлорирование VIII приводит к X, который не может образоваться из (1ЭП 2ЭП 3ЭП 4ЭП 5ЭП); г) относительная стабильность к действию щелочи; д) ДМ VIII найден 0,69D, вычислен для (1ЭП 2ЭП 4ЭП 5ЭП) 0,82D. Сравняя эксперим. данные, автор приходит к выводу, что при хлорировании I и продуктов его замещения Cl-атомы особенно охотно занимают 1-, 2-, 4- и 5-положения, причем  $\text{CCl}_2$ -группы образуются легче, чем  $\text{CHCl}$ -группы. Замещение у всех 6 C-атомов происходит только, когда общее число Cl-атомов достигает 8—9. Так из II образуется VIII, но не 1,1,2,2,3,4,5-гентахлорциклогексан и не  $\alpha$ -1,1,2,2,3,4,5,6-октахлорциклогексан. Образование при хлорировании I стереоизомерных 1,2,3,4,5,6-гексахлорпропановых, по мнению автора, мало вероятно. 15 молей I хлорируют при 18—25° ~100 час. (освещение лампой в 200 *вт*), периодически отфильтровывая IX. Так получают 511 г неочищ. IX и 2710 г остальных продуктов. Последние фракционируют в вакууме (75—95°, 0,6—0,8 мм), собирая I кристаллизующийся в холодильнике. Всего получают 257 г IX, т. пл. 174° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), и 685 г III; III получают также хлорированием 16,8 г II (охлаждение, 4,5 часа, лампа 200 *вт*, привес 12,7 г). К 1,4 г  $\text{Cl}_2$  в 20 мл  $\text{CCl}_4$  прибавляют 2,2 г III (солнечный свет, 60 мин.) и получают V, выход 2,1 г, т. пл. 144—145°. Хлорированием 10 г VI (60—75 мин., освещение) получают после перегонки (120—145°/1,5 мм) смесь VII, VIII и V, т. пл. 146°, которую разделяют хроматографированием ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ -п.т.р. эф.) или фракционированием кристаллизациями. VIII выделяют фракционированием высококипящих фракций от хлорирования IX (см. сообщение XXXI РЖХим, 1955, 51781) или синтезируют хлорированием 1,3 г VII (0,7 г  $\text{Cl}_2$  в 3,5 мл  $\text{CCl}_4$ , охлаждение, освещение, 2—3 часа), выход 61%. 1,5 г VIII и 3,7 г  $\text{Cl}_2$  в 1 мл  $\text{CCl}_4$  в запаянной трубке облучают 14 дней и получают XI, выход 0,25 г, т. пл. 95—96° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). За 4 дня в тех же условиях образуется X, т. пл. 95°. XII получают при обработке неочищ. IX с помощью  $\text{CH}_3\text{OH}$ . В-во, растворившееся в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , после удаления p-рителя фракционируют и получают XII.

Н. Волькену  
7968. Синтезы и реакции 3-изогексил-3-метилциклогексанола. Ракшит, Бхаттачарья, Бардхан (The synthesis and reactions of 3-isohexyl-3-methylcyclohexanol. Rakshit Usha, Miss, Bhattacharyya C. C., Bardhan J. C.), J. Chem. Soc., 1956, March, 790—793 (англ.)

3-Изогексил-3-метилциклогексанол (I) синтезировали тремя способами: а) p-p йодистого гексилмагния (из 3,25 г Mg, 28 г *iso*- $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{I}$  и 45 мл эф.) смешивали на холоду с 0,2 г  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  и прибавляли 11 г 3-метилциклогексен-2-она (см. Org. Synth., 1947, 27, 24) в 15 мл эфира. Массу обрабатывали насыщ. p-ром  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и подкисляли. Эфирный p-p промывали p-ром  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Перегонкой выделяли I, выход 11 г, т. кип. 135—140°/13 мм; сепикарбон, т. пл. 169° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 106° (из п.т.р. эф.); б) насыщ.  $\text{NH}_3$  (0°) смесь изогексилметилкетона (128 г),  $\text{CNC}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$  (226 мл) и 400 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и, выдерживая массу 2 дня на холоду, получали имид  $\alpha, \alpha'$ -дигидро- $\beta$ -изогексил- $\beta$ -метилглютаровой к-ты (II), выход 193 г, т. пл. 168° (из сп.). II омыляли кипячением (12 час.) с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и водой в  $\beta$ -изогексил- $\beta$ -метилглютаровую к-ту (III), выход 90 г, т. пл. 80—81° (из водн.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Ангидрид III (т. пл. 39—41°) нагреванием (3 часа) в абс.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

превращали в моноэтиловый эфир III (т. кип. 178—180/6 мм.). Последний (48 г) с  $\text{SOCl}_2$  давал хлорангидрид моноэтилового эфира III, который, без очистки, обрабатывая избытком  $\text{CH}_3\text{ZnI}$  (из 55 мл  $\text{CH}_3\text{I}$ , 70 г сплава Zn-Cu, 25 мл  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  и 70 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) и получали 3-изогексил-3-метил-5-карбоксихиклогексанон (IV), т. кип. 135—137°/5 мм. 36 г IV кипячением (20 час.) с р-ром 3,2 г Na в 100 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  превращали в 5-изогексил-5-метилциклогексан-дион-1,3 (V), выход 32,5 г, т. пл. 77—78° (из этилацетата-птр. эф.). Нагреванием 18 г V (3 часа, 100°) с 4 мл  $\text{PCl}_3$  в 36 мл  $\text{CHCl}_3$  получали 5-хлор-5-изогексил-5-метилциклогексан-2-он (VI), выход 10 г, т. кип. 165—168°/10 мм. Гидрированием VI получали I, выделенный в виде семикарбазона; в) ангидрид III восстанавливали (Na в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) в β-изогексил-5-метил-β-валеролактон (VII), т. кип. 146°/8 мм. 27 г VII и  $\text{PBr}_3$  (14 мл) бромировали на холоду 8,4 мл  $\text{Br}_2$ . Смесь нагревали 1 час при 60°, смешивали со 100 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и выделяли 38 г этилового эфира 8-бром-β-изогексил-3-метилвалериановой к-ты (VIII), т. кип. 142°/5 мм. Конденсацией 4,2 г VIII с  $\text{NaCN}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  с последующим омылением и декарбоксилированием трикарбонового эфира получали β-изогексил-5-метилмелиновую к-ту (IX), выход 18 г, т. кип. 213—215°/3 мм. Перегонкой В-соли IX (305—310°) получали I. I также образуется при нагревании IX с  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  или при циклизации по Дикману диэтилового эфира IX. При конденсации 37,3 г I с 22,5 мл  $\text{CNCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ , 3,8 г  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , 10 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 50 мл сухого  $\text{C}_6\text{H}_6$  (3 часа, 130—140°) образуется этиловый эфир α-циано-α-(3-изогексил-3-метилциклогексилден)-уксусной к-ты (X), выход 46 г, т. кип. 165—167°/5 мм. Присоединяя к X HCN, получали этиловый эфир α-циано-α-(1-циано-3-изогексил-3-метилциклогексилден)-уксусной к-ты (XI), выход 11,2 г, т. кип. 176—178°/3 мм. XI омылением ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в воде, кипячение 10 час.) и этерификацией превращали в этиловый эфир 1-карбоксих-3-изогексил-3-метилциклогексилден уксусной к-ты (XII к-та), т. кип. 178—179°/7 мм. XII — аморфное в-во. Ангидрид XII, т. кип. 182—183°/5 мм; ангид XII, т. пл. 96° (из водн. сп.).

В. Антонов  
7969. Синтезы 3-замещенных производных циклогексенона. Грете, Нольте, Ротцолль (Synthesen 3-substituierter Cyclohexenon-Derivate. Grewe Rudolf, Nolte Elisabeth, Rotzoll Rudi-Heinz), Chem. Ber., 1956, 89, № 3, 600—610 (нем.)

Осуществлен синтез этилового эфира 3-(циклогексен-2-он-1)-уксусной к-ты (I к-та), 3-винилциклогексен-2-он-1 (II) и 3-метиламиноэтилциклогексен-2-он-1 (III), исходя из резорцина (IV). II также синтезирован из м-метоксибензальдегида (V). При гидрировании IV над скелетным Ni-катализатором получается дигидро-резорцин (VI). Авторами установлено, что катализатор для очистки нужно промывать разб. щелочью (ср. Thompson R. B., Org. Syntheses, 1947, 27, 21). При этом выход VI составляет 85%. VI действием  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и  $n\text{-C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$  превращали в моноэтиловый эфир VI (VII), из которого по методу Реформатского получали этиловый эфир I. Установлено, что промежуточно образующийся при этом эндоэфир легко перегруппировывается в полуацеталь I, который расщепляется до этилового эфира I и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . При действии щелочи на холоду этиловый эфир I омыляется в I. Последняя легко отщепляет  $\text{CO}_2$ , давая 3-метилциклогексенон. Этиловый эфир I с ортомуравным эфиром дает этиловый эфир 3-этоксидциклогексен-2-илиден-уксусной к-ты (VIII к-та). При восстановлении этилового эфира VIII  $\text{LiAlH}_4$  образуется летучий спирт, который разлагается с образованием II. Строение II доказано его гидрированием до 3-этилциклогексанона. Авторы считают, что

образование II из этилового эфира VIII протекает по механизму, аналогичному р-ции образования I. При омылении этилового эфира VIII получали *цис*-VIII. Переход *цис*-VIII в *транс*-VIII осуществляли в среде  $\text{C}_6\text{H}_6$  в присутствии  $\text{I}_2$  и нитрила азотомасляной к-ты (IX). *Транс*-VIII действием  $\text{SOCl}_2$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  превращали в *транс*-(3-этоксидциклогексен-2-илиден)-N-метилацетамид (X). Аналогично *цис*-VIII превращали в *цис*-X. Оба X при обработке разб. к-той дают смесь (3-кетодциклогексен-1-ил)-N-метилацетамидов. Восстановление *транс*-IX  $\text{LiAlH}_4$  дает *транс*-метил-(β-(3-этоксидциклогексен-2-илиден)-этил)-амин (XI), строение которого подтверждается УФ-спектром. Показано, что XI не вступает в диеновую конденсацию с малеиновым ангидридом. Кислый гидролиз XI приводит к III. Пикрат III так же образуется при действии пикриновой к-ты на XI. Однако, пикратовая к-та с XI дает устойчивый пикратонат XI. Второй путь получения III: из V и  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  получали м-метоксид-ω-нитроэтирол (XII), который восстанавливали  $\text{LiAlH}_4$  в β-(м-метоксифенил)-этиламины (XIII). Метилирование XIII  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  дает метил-β-(м-метоксифенил)-этиламин (XIV). Авторам удалось улучшить существующие методики получения XII, XIII и XIV. Восстановлением XIV Na в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в жидком  $\text{NH}_3$  получали метил-(β-5-метоксидциклогексен-1,4-ил)-этиламин (XV). Пикрат XV при перекристаллизации переходит в пикрат III. Пикратонат XV устойчив. Хлоргидрат XV разлагается разб. к-той, причем половина всего кол-ва гидролизует за 30 мин. При нагревании XIV с разб. HCl (к-той) образуется III с выходом 95%. 220 г IV гидрировали 1,5—2 часа со скелетным Ni-катализатором (из 80 г NaOH и 60 г Ni-Al-сплава в 300 мл воды), промытого водой и подщелоченного. Получали VI, выход 215 г, т. пл. 100°. Из 215 г VI, 300 мл 96%-ного  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и 7 г  $n\text{-C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$  в 1500 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  (кипячение) получали, после нейтр-ции и перегонки, VII, выход 90%, т. кип. 75°/0,01 мм. Этиловый эфир I получен по р-ции Реформатского обычным методом с выходом 60%, т. кип. 103—108°/0,01 мм,  $n_D^{20}$  1,4860; семикарбазон этилового эфира I, т. пл. 163—165° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНГГ) этилового эфира I, т. пл. 116° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). 2,1 г этилового эфира I омыляли при 20° р-ром 1,3 г KOH в 50 мл воды (25 час.), подкисляли бн.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и извлекали  $\text{CHCl}_3$ , получили 1,7 г I; семикарбазон I, т. пл. 189° (разл.). При действии 30%-ного водн.  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  на этиловый эфир I получали 0,5 г этилового эфира (3-метилиминоциклогексен-1-ил)-уксусной к-ты, т. пл. 98—102°. 150 г этилового эфира I, 300 мл абс.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 160 мл ортомуравного эфира и 0,1 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  кипятили 45 мин. После нейтр-ции получали этиловый эфир VIII, выход 95%, т. кип. 105—110°/0,01 мм,  $n_D^{21}$  1,5314. Омыление 150 г этилового эфира VIII проводили р-ром 130 г KOH в 1000 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  (12 час., 90°). Массу разбавляли водой, извлекали эфиром и водн. р-р подкисляли конц. HCl (к-той), получали *цис*-VIII, выход 75%, т. пл. 116° (разл.; из птр. эф.). Смесь 150 г *цис*-VIII, 0,5 г IX, 0,15 г  $\text{I}_2$  и 410 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  встряхивали (12 час.) и подкисляли, выход *транс*-VIII 93%, т. пл. 162° (разл.; из  $\text{C}_6\text{H}_6$ ). 100 г *транс*-VIII обрабатывали на холоду 40 мл  $\text{SOCl}_2$  (60 мин.) в смеси 1000 мл эфира и 100 мл пиридина. Массу выдерживали 1 час на холоду и 2—3 часа при 20°, охлаждали до —10° и пропускали  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ . Смесь выдерживали при 20° 1 час, приливали 100 мл 3%-ного водн. р-ра  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  и встряхивали, получали *транс*-X, выход 85%, т. пл. 134°. Аналогично получали *цис*-X, т. пл. 84—89°, (из  $\text{C}_6\text{H}_6$ -птр. эф.). Восстановление *транс*-X  $\text{LiAlH}_4$  в обычных условиях дает XI, выход 84%, т. кип. 95—100°/0,01 мм,  $n_D^{20}$  1,5219; пикратонат XI, т. пл. 150° (разл.). Р-р 2 г XI в 5 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  омыляли 6 мл 2н. HCl (к-ты) (20°, стояние в течение 12 час), выход



хлоргидрата III ~ 100%, т. пл. 134°. Хлоргидрат III разлагали в воде насыщ. р-ром  $K_2CO_3$ . Перегонкой выделяли III, т. кип. (в бане) 100°/0,003 мм,  $n_D^{20}$  1,5123; пикрат III, т. пл. 159° (разл.); пикралонат III, т. пл. 191° (разл.); 2,4-ДНФГ III, т. пл. 109° (из годн. сп.). II получали восстановлением 3 г этилового эфира VIII  $LiAlH_4$  в стандартных условиях и обработкой промежуточного эпоксиэфира в  $CH_3OH$  следами  $H_2SO_4$ ; т. кип. II 50°/0,01 мм; 2,4-ДНФГ II, т. пл. 181°. XII, XIII и XIV получали (см. Shoosmith, Connor, J. Chem. Soc., 1927, 2230; Buck, J. Amer. Chem. Soc., 1932, 54, 3661) с выходами соответственно 71, 76 и 80%. 7,6 г XIV в 30 мл  $C_2H_5OH$  на холоду смешивали с 20 мл жидкого  $NH_3$  и обрабатывали 10,5 г Na (за 5—10 мин.). После испарения  $NH_3$  и извлечения остатка эфиром получали XV, выход 87%, т. кип. 70°/0,02 мм,  $n_D^{20}$  1,4985; пикралонат XV, т. пл. 157° (разл.; из сп.); хлор гидрат XV (т. пл. 107° (разл.)) в HCl (к-те) после стояния 24 часа при 20° и упаривания дает хлоргидрат III, выход ~ 100%, т. пл. 134° (из смеси этилацетата-сп.).

В. Антонов

**7970. Реакции 2,3,4,4,5,5,6,6-октахлорциклогексен-2-он-1 с едким натром и ацетатом натрия. Пеннинно** (Reactions of 2, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-octachlorocyclohexen-2-one-1 with sodium hydroxide and sodium acetate. Pennino Charles J., J. Organ. Chem., 1955, 20, № 4, 530—535 (англ.))

2,3,4,4,5,5,6,6-Октахлорциклогексен-2-он-1 (I) в присутствии 2 н. водн. NaOH при 20—30° почти количественно превращается в Na-соль 2,3,4,4,5,5,6,6-гептахлоргексадиен-2,5-карбоновой к-ты (II к-та). Расщепление I происходит и при действии  $HCOONa$ ,  $CH_3COONa$  или  $CH_3CH_2COONa$ , в р-ре  $CH_3OH$ -диоксана (кипячение), причем образуется метиловый эфир II (III). Аналогично получен этиловый эфир II (IV). Гидролиз III при 20° дает II, а при 60° (2 н. NaOH) происходит ряд превращений:  $CCl_2 = CClCCl_2CCl = CClCOOSCH_3 \xrightarrow{NaOH} CCl_2 = CClCOCCl = CClCOONa \xrightarrow{H^+} [CCl_2 = CClCOCCl] = [CHCl]_n + CO_2$ . III также получен через хлорангидрид II. Этим же способом синтезированы аллиловый и фениловый эфиры II. Строение II и III подтверждается ИК-спектром (приведена кривая). При действии на I  $CH_3COONa$  в р-ре  $(CH_3CO)_2O$  образуется о-ацетилпентахлорфенел (V). Автор считает, что расщепление 5- (см. Zincke, Kuster, Ber. 1888, 21, 2728) и 6-членных хлоркетоннов под действием  $OH^-$  иона идет так, что сначала гидроксил присоединяется к  $C=O$ -группе, а затем отщепляется Cl и раскрывается цикл. 25 г I размешивали при 20—30° (7 дней) со 100 мл 2 н. водн. NaOH. Выход Na-соли II 86,5%. Подкислением Na-соли II при 10° получали II, выход неочищ. продукта 96,3%, т. пл. 135—137° (из  $C_6H_6$ ),  $pK \approx 3$ . При кипячении II с 2 н. NaOH улавливали 75% теоретич. кол-ва  $CO_2$ . Р-р 25 г I в 44 г  $CH_3COONa$  в 75 мл диоксана и 150 мл  $CH_3CN$  кипятили 4,5 часа. Массу выливали в воду и получали III, выход 95%, т. пл. 44—45° (из метилового сп.). Если использовать  $HCOONa$  или  $CH_3CH_2COONa$ , выход III составляет 85%. Аналогично из 10 г II получали IV, выход 6,3 г, т. кип. 125—128°/0,5 мм. 2 г хлорангидрида II (из II и  $PCl_5$ ) обрабатывали 5 мл  $CH_3OH$ , выход III 1,8 г. Выход полученного тем же способом аллилового эфира II (из 2 г II) 1,6 г, т. кип. 135—140°/0,3 мм. Из 7,4 г II и 3 г фенола (при 60°) получали 6,4 г фенилового эфира II, т. кип. 175—180°/0,5 мм, т. пл. 63—65° (из гексана и метилового сп.). Омылением 3,3 г II 2 н. NaOH при 20° получали 1,1 г II. Смесь 18,6 г I, 24,6 г  $CH_3COONa$  и 75 мл  $(CH_3CO)_2O$  кипятили 1 час, массу выливали в воду и выделяли V, выход 13 г, т. пл. 150—151° (из сп.).

В. Антонов

**7971. Структура соединения  $C_{11}H_6N_6$ , полученного из малононитрила и формальдегида. Уэстфал, Грешам** (The structure of the compound  $C_{11}H_6N_6$  prepared from malononitrile and formaldehyde. Westfahl J. C., Gresham T. L., J. Organ. Chem., 1956, 21, № 3, 349—321 (англ.))

При взаимодействии нитрила малоновой к-ты (I) с  $CH_2O$  образуется соединение (II) состава  $C_{11}H_6N_6$ , которому ранее (см. Diels, Conn, Ber., 1923, 56, 2076) была приписана структура 1,1,3,3, 5,5-гексадианопропана. Авторы исследовали ИК-спектр и хим. свойства II. Установлено, что ИК-спектр II не соответствует ранее предложенной структуре, а содержит полосы, характерные для  $N-H$ ,  $C=C$ ,  $C=N$  и  $NH_2$ -групп и для циклич. системы. При обработке II  $D_2O$  в ИК-спектре наблюдаются полосы, присущие  $N-D$  связи. II не образует винилденцианида (III) в условиях, при которых III образуется из 1,1,3,3-тетрацианопропана (см. Aids и др., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 1305). При гидролизе II получаются  $\gamma$ -карбоксимелиновая к-та (IV) и глутаровая к-та (V). Частичный гидролиз II дает после декарбоксилирования 4-карбоксимелиногексанон (VI), идентифицированный в виде 2,4-динитрофенилгидразона (ДНФГ) сравнением с аутентичным образцом. VI не образуется из IV в условиях гидролиза II. На основании приведенных данных, авторы приписывают II структуру 2,2,4,4,6,6-пентацианоциклогексанонина, находящуюся в равновесии с таутомерной амино-формой. Различия в результатах определения мол. веса II (эбуллиоскопия 162—179, криоскопия 215—217) авторы объясняют возможностью взаимодействия третичного N-атома II с р-рителем. Получение II осуществлялось по ранее описанной методике (см. ссылку выше) и очистка производилась быстрой перекристаллизацией из дистилл. воды с углем, т. пл. II 238—240° (капилляр опущен при 220°). Гидролиз 0,677 моля II проводился кипячением (24 часа) со смесью 85 мл дистилл. воды и 85 мл конц. HCl. Извлечением сухого остатка после упаривания р-ра эфиром и  $CHCl_3$  получена IV (выход 57,2%, т. пл. 111—113,5°) и 0,37 г смеси к-т, в которой хроматографией на бумаге идентифицированы V и VI. Образец VI получен окислизацией IV  $(CH_3CO)_2O$ , т. пл. ДНФГ VI 186—187,5°.

В. Антонов

**7972. Бромирование 2-фенилтропона. Мукаи** (On the bromination of 2-phenyltropone. Mukai T. shio), 東北大學理科報告, Тохоку дайгаку рика хококу, Sci Repts Tohoku Univ., 1954, Ser. 1, 38, № 4, 280—296 (англ.)

Для определения степени ненасыщенности и ароматичности тропонового ядра (ТЯ) изучено бромирование 2-фенилтропона (I). При длительном стоянии с  $Br_2$  в лед.  $CH_3COOH$  или  $CCl_4$  при ~ 20° I присоединяет 2 моля  $Br_2$  (без выделения HBr), образуя 4, 5, 6, 7-тетрабром-2-фенилциклопентен-2-он-1 (II), т. пл. 120° (разл.; из бал.-сп.) или т. пл. 130° (из бал.-сп.); побочно образуется 4, 5, 7-трибром-2-фенилциклопентадие-2,6-он-1 (III), т. пл. 129—130° (разл.; из бал.-сп.). Дегидробромирование II и III с помощью  $CH_3COONa$  или пиридина приводит к одному и тому же 5,7-дигидро-2-фенилтропону (IV), т. пл. 134—134,5° (из сп.). строение которого подтверждено УФ-спектром, а также образованием I при каталитич. гидрогенолизе IV над 5% Pd/C и получением 4-бромбифенилкарбонвой-2 к-ты (V) при кипячении IV или II с р-ром NaOH, т. пл. 162—162,5° (из бал.). Нагревание II до 90—95° приводит к выделению HBr и  $Br_2$  с образованием 7-бром-2-фенилтропона (VI), т. пл. 82—83° (из сп.). строение которого доказано превращением в бифенилкарбонвую-2 к-ту. (т. пл. 110—111° (из бал.; после сублимации)) при кипячении с р-ром NaOH, образованием I при каталитич. гидрогенолизе VI над 5% Pd/C, а также встречным синте-

зом VI нагреванием 2-гидразино-7-фенилтропона с HBr в присутствии  $\text{CuSO}_4$ . Кривые поглощения IV и VI в УФ-спектре сдвинуты в сторону более длинных волн по сравнению с I. При каталитич. гидрогенолизе над  $\text{Pd/C}$  IV и VI поглощают более 2 и соответственно 1 моля  $\text{H}_2$ ; выход I в обоих случаях очень мал, что свидетельствует о значительно большей легкости гидрирования ТЯ по сравнению с трополоновым. Дебромирование II нагреванием с Zn-пылью в бензольно-спирт. р-ре приводит главным образом к I (наряду с небольшим кол-вом VI). Образование IV при дегабромировании II показывает, что единственная двойная связь (ДС) II находится между  $\text{C}_{(2)}$  и  $\text{C}_{(3)}$ . Эта ДС не активна и не присоединяет  $\text{Br}_2$  и HBr. Образование II при присоединении HBr к III в р-ре  $\text{CCl}_4$  указывает на наличие в III двух ДС, причем вторая активная ДС находится между  $\text{C}_{(6)}$  и  $\text{C}_{(7)}$ , что подтверждается получением VI при обработке III Zn-пылью. Бромирование I большим избытком  $\text{Br}_2$  в р-ре лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при 100° приводит к трибромтропону (VII), т. пл. 201° (из диоксана), превращающемуся при кипячении со спирт. КОН в дибром-бифенилкарбоную-2 к-ту (VIII), т. пл. 217—218° (из бал.). УФ-спектр которой сходен с УФ-спектром V. Образование VII при нагревании IV с большим избытком  $\text{Br}_2$  в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  показывает, что два атома Br в VII находятся у  $\text{C}_{(5)}$  и  $\text{C}_{(7)}$ ; положение третьего атома Br точно не установлено, но вполне возможно, что он находится в фенильном ядре. Из приведенных данных следует, что заместительное бромирование I наиболее легко идет в положения 5 и 7 ТЯ. Пространственное влияние фенильного ядра на направление бромирования I весьма значительно, ибо в случае незащ. тропона образуется тетрабромид, в котором ДС, в отличие от II, находится между  $\text{C}_{(4)}$  и  $\text{C}_{(5)}$ . Кол-во атомов Br, находящихся в ТЯ, и их расположение также оказывают значительное влияние на дальнейшее протекание бромирования. IV при  $\sim 20^\circ$  не реагирует с избытком  $\text{Br}_2$  в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , а 3,7-дибром-2-фенилтропон (IX) в этих условиях присоединяет 1 моль  $\text{Br}_2$  (по-видимому по ДС между  $\text{C}_{(4)}$  и  $\text{C}_{(5)}$ ), образуя 3,4,5,7-тетрабром-2-фенилциклопентен-2,6-диол (X), т. пл. 142—143° (разл.; из бал.-птр. эф.). УФ-спектр которого похож на УФ-спектр III. Дегабромирование X с помощью  $\text{CH}_3\text{COONa}$  или пиридина приводит к трибромтропону (XI), т. пл. 101° (из сл.-бал.), в котором Br находится у  $\text{C}_{(3)}$ ,  $\text{C}_{(7)}$ , и, по-видимому, у  $\text{C}_{(5)}$ ; УФ-спектр XI больше похож на УФ-спектр IX, чем на спектр IV. При кипячении со спирт. NaOH наряду с дегабромированием одновременно протекает также перегруппировка X в 2,4-дибромфенилкарбоную-2 к-ту (XII), т. пл. 154,5—155,5° (из бал.-птр. эф.). УФ-спектр которой аналогичен спектру V. Бромирование VI в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  сопровождается поглощением 2 молей  $\text{Br}_2$  и приводит к 4,5,6,7,7-пентабром-2-фенилциклопентен-2-олу-1 (XIII), т. пл. 145—146° (разл.; из бал.-сп.). который образуется также и при действии  $\text{Br}_2$  на III в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при  $\sim 20^\circ$ . Обработка XIII пиридином при 70—80° сопровождается дегабромированием с одновременным дебромированием (отщепление Br происходит, по-видимому, от  $\text{C}_{(4)}$  и  $\text{C}_{(5)}$ ), приводящими к дибромтропону (XIV), т. пл. 118—119° (из сп.), в котором один атом Br находится у  $\text{C}_{(7)}$ , а второй, по-видимому, у  $\text{C}_{(6)}$ ; УФ-спектр XIV больше похож на УФ-спектр IV и VI, чем на спектр IX и XI. При кипячении со спирт. КОН XIV легко перегруппировывается, образуя 3-бромфенилкарбоную-2 к-ту (XV), т. пл. 173—174° (из бал.-птр. эф.). Бромирование 4-бром-2-фенилтропона (XVI) в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при  $\sim 20^\circ$  приводит к 4,4,5,6,7-пентабром-2-фенилциклопентен-2-олу-1 (XVII), т. пл. 124° (разл., из бал.), в котором, судя по сходству с УФ-спек-

ром II, ДС находится между  $\text{C}_{(2)}$  и  $\text{C}_{(3)}$ . При нагревании с пиридином происходит дегабромирование и дебромирование XVII и образуется дибромтропон (XVIII), т. пл. 110—111°, полученный ранее бромированием XVI; один атом Br в XVIII находится у  $\text{C}_{(4)}$ , а второй, по-видимому, у  $\text{C}_{(7)}$ . Результаты бромирования I, свидетельствующие о более легком протекании присоединения, чем замещения, являются доказательством значительно большей ненасыщенности тропонов по сравнению с трополонами. Однако превращение продуктов присоединения Br в бромзамещ. при нагревании или дегабромировании указывают на сохранение некоторой степени ароматичности ТЯ. Приведены кривые УФ-спектров I—XII, XIV—XVIII (в циклогексане) и XIII (в  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

Л. Хейфиц  
7973. 2-ариламинотропаны. I. Синтезы некоторых 2-ариламино-4,7-дибромтропона и продуктов их дегабромирования. Исэда (On 2-Arylamino-tropones I. The syntheses of several 2-arylamino-4,7-dibromotropones and their dehalogenation products. I s e d a S y u n), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, 28, № 9, 617—620 (англ.)

При конденсации 2,4,7-трибромтропона (I) с  $\text{ArNH}_2$  n- (II,  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$  (a),  $\text{Ar} = n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  (б),  $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$  (и),  $n\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$  (г)) замещается атом Br у  $\text{C}_{(2)}$ , что объясняется меньшей электронной плотностью у  $\text{C}_{(2)}$  по сравнению с  $\text{C}_{(7)}$ . В случае o-толуидина р-ция не идет из-за пространственных затруднений, в случае n-бром- и n-нитроанилина — из-за пониженной основности. 2-анилино-4,7-дибромтропон (III) и 2-(n-толуидино)-4,7-дибромтропон (IV) легко гидролизуются горячим разб. спирт. КОН, превращаясь в 3,6-дибромтропона (V), причем скорость гидролиза III больше, чем IV. Катализ. дебромирование III и IV приводит к 2-анилино- (VI) и 2-толуидинотропонам (VII); хлоридрат и перхлорат VI не выделяются, VII дает легко гидролизующийся хлоридрат и перхлорат. Приведены УФ-спектры, подтверждающие аналогичное строение III с IV, а VI с VII. Приведены ИК-спектры III, IV, VI и VII,  $\lambda_{\text{max}}$  3,08—3,11  $\mu$  (N-H-связь), максимум при 6,16  $\mu$ , характерный для тропановой карбонильной группы, отсутствует. I синтезирован по известному методу (Nozoe и др., Proc. Japan Acad., 1952, 28, 85), неочищ. продукт хроматографируют в  $\text{C}_6\text{H}_6$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , т. пл. 182°. К смеси I и 1,0,3 г безводн.  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в 20 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  добавляют 0,4 г IIa, кипятят 2 часа, добавляют 200 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , промывают водой, разб. КОН, разб. HCl, опять водой, фильтруют и упаривают досуха, остаток промывают небольшим кол-вом ацетона. Выход III 78% (неочищ.), т. пл. 196—197° (из этилацетата), не дает солей с HCl, в эфире, в насыщ. р-ре пикриновой, флавиановой и пикроновой к-т в этаноле. 200 мг III и 11 мл 1 н. р-ра КОН в этаноле кипятят 20 мин., подкисляют до pH 3,5 2 н. HCl, основную массу этанола удаляют в вакууме, добавляют 10 мл воды, извлекают  $\text{C}_6\text{H}_6$ , упаривают, выход V 74%, т. пл. 121—122° (субл. в вакууме; из воды или сп.). 5 г III в 200 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  гидрируют в присутствии 3 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$  над 1 г 5% Pd/C, ежедневно погружая сосуд на 15 мин. в горячую водяную баню; после поглощения 2,2 моля  $\text{H}_2$  упаривают, остаток извлекают  $\text{C}_6\text{H}_6$ , отгоняют  $\text{C}_6\text{H}_6$ , остаток извлекают холодным птр. эфиром, вытяжку концентрируют в вакууме и оставляют на несколько дней во льду. Выход VI 1,1 г, т. пл. 42—43°, неустойчив при нагревании, растворим в HCl и  $\text{HClO}_4$ ; пикрат, т. пл. 141—142°. Из 10 г I, 3 г безводн.  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и 3,75 г IIб в 300 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  получают 11,2 г IV, выход 76,2%, т. пл. 196° (из этилацетата). Гидролиз 100 мг IV смесью 5 мл этанола и 2 мл 2 н. спирт. КОН, как описано для III, дает 15 мг IV, т. пл. 120° (субл. в вакууме; из воды). 3,5 г III восстанавливают  $\text{H}_2$  в присутствии 5% Pd/C, в выход VII 1,48 г, т.





На в ас.  $\text{CH}_3\text{OH}$  кипятят 15 час., упаривают досуха, кипятят остаток 1 час с 5 мл 2 н.  $\text{NaOH}$  и получают IX, выход 0,12 г, т. разл. 164—166°; диметилловый эфир, т. пл. 95,5—96°. Воагонкой IX или кипячением его в течение 1 часа с  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  получают X, т. пл. 170—171°. Суспензию 5 г XII в смеси 2 мл конц.  $\text{HCl}$  и 10 мл воды диалитируют, прибавляют 5 г тригидрата  $\text{Na}$ -соли XI и 1 г  $\text{CuCl}_2$  в 5 мл воды и перемешивают 1 час при  $\sim 20^\circ$ . Р-ритель отгоняют, остаток экстрагируют эфиром, р-ритель отгоняют, остаток омыляют спирт, р-ром  $\text{KOH}$  и после подкисления, экстракции  $\text{C}_6\text{H}_6$  и возгонки получают X, выход 0,50 г. К суспензии 6,5 г III в 20 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  прибавляют 3,5 г XV и 0,2 мл  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , нагревают 1 час при 40—50° и после отгонки летучих в-в и подкисления получают ацетат XVI (XXXIV), выход 2,5 г, т. разл. 196° (из ацетона). Смесь 2,5 г XXXIV и 30 мл 2 н.  $\text{KOH}$  нагревают 30 мин. при 90° и после подкисления получают XVI, выход 2 г, т. разл. 206°. К 2,24 г II в 25 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 0,7 мл  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  при 45° прибавляют 1,53 г  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и 1,51 г XV, нагревают 1,5 часа при 45—50°, затем 30 мин. при 60—70° и получают XVI, выход 2,4 г. Смесь 0,5 г XIII, 0,2 г безводн.  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , 3 г  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и 0,4 г XV нагревают 3 часа при 50—60°, выливают в лед, осадок нагревают 1 час при 80° с разб. р-ром щелочи и после подкисления получают XVI, выход 200 мг. Смесь 0,47 г XVI и 10 мл тетралина кипятят 30 мин., разбавляют 20 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , экстрагируют 2 н.  $\text{KOH}$ , выделившуюся  $\text{K}$ -соль подкисляют и получают XXV, выход 0,3 г, т. пл. 171—172°. 2,5 г XVI нагревают 1 час при 220° и после омыльной выш. обработки получают XXV, выход 1 г. Суспензию 0,10 г XVI в 0,5 мл диоксана обрабатывают эфирным р-ром  $\text{CH}_2\text{N}_2$  и получают XIX, выход 0,10 г, т. пл. 187—188° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ - $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Р-р 0,35 г XIX в 10 мл спирта гидрируют над 0,03 г 10%  $\text{Pd/C}$  при  $\sim 20^\circ$  и получают XX, выход 0,20 г, т. пл. 205—206°. Р-р 0,5 г XX в 100 мл спирта насыщают сухим  $\text{HCl}$ , охлаждают до 0°, прибавляют по каплям 1,5 мл изоамилинитрита и оставляют на 5 час. при 0—7°. Затем прибавляют 0,5 г  $\text{Cu}$ -порошка, перемешивают 1 час., нагревают 2 часа при 50°, р-ритель отгоняют, остаток экстрагируют  $\text{CHCl}_3$ , экстракт кипятят с 6 н. р-ром  $\text{HCl}$ , р-ритель отгоняют, остаток растворяют в  $\text{C}_6\text{H}_6$ , хроматографируют на силикагеле, вымывая  $\text{CHCl}_3$  и получают XXI, т. пл. 134—135° (из бал.). Р-р 1,0 г XXV в 40 мл диоксана гидрируют над  $\text{Pt}$  (из 50 мг  $\text{PtO}_2$ ) при  $\sim 20^\circ$  и получают 0,1 г в-ва невыясненного строения с т. разл. 160—161° (из сп.-бал.). Смесь 1 г XIV, 0,8 г  $\alpha$ -ацетиламинобенальдегида, 0,2 г  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  и 20 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  нагревают 1 час при 90—95°, оставляют на  $\sim 12$  час. при 0° и получают XXXIII, выход 0,65 г, т. разл. 209° (из ацетона). Смесь 0,1 г XXXIII и 2 мл  $\alpha$ -бромнафталина кипятят 30 мин. и получают 4-( $\alpha$ -ацетиламиноэтил)-трополон, выход 60 мг, т. пл. 202,5—203,5° (из диоксана). К смеси 1,5 г XIV, 1 г  $n$ -нитробенальдегида и 50 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при 50° прибавляют 1 мл пиридина, нагревают 1 час при 50° и получают XXXI, выход 1,3 г, т. разл. 217—218° (из диоксана- $\text{CH}_3\text{OH}$ ). XXXI декарбонилируют аналогично XVI, образовавшееся масло нагревают при 200—220° в  $\alpha$ -бромнафталине и получают XXVII, выход почти колич., т. пл. 221° (из диоксана). Суспензию XXXI в эфире обрабатывают эфирным р-ром  $\text{CH}_2\text{N}_2$  и получают диметилловый эфир XXXI, выход 40%, т. пл. 237° (из ацетона). К смеси 2,2 г II, 2 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 0,7 мл  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  при 45° прибавляют 1,5 г  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и 1,4 г  $\alpha$ -хлорбенальдегида, нагревают 1,5 часа при 40—45° и затем 30 мин. при 60—65°, выливают в смесь льда и 6 н.  $\text{HCl}$  и получают XXX, выход 2 г, т. разл. 205—206° (из ацетона). Суспензию 0,33 г XXX в 30 мл эфира обрабатывают эфирным р-ром  $\text{CH}_2\text{N}_2$  и получают XXXII, выход 0,15 г, т. пл. 161—162°. Р-р 0,10 г XXXII в 5 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  насыщают сухим  $\text{HCl}$ , кипятят 1 час

и получают XXI, т. пл. 134—135° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Смесь 0,15 г XXX и 1,5 мл воды нагревают в запаянной трубке 1 час при 180° и получают XXVI, выход 0,10 г, т. пл. 158—159° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). К смеси 1,12 г II, 0,44 мл  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  и 17 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при 40—50° прибавляют 0,7 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и 0,75 г  $n$ -диметиламинобенальдегида, нагревают 3 часа при 90—100°, оставляют на  $\sim 12$  час. при 5° и получают неочищ. 3-карбокси-4-( $n$ -диметиламиноэтил)-трополон, выход 0,6 г, т. разл. 192° (из диоксана). 0,3 г этого в-ва кипятят 1 час с 0,6 мл  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  и после подкисления получают XXVIII, выход 70%, т. пл. 165—166°. Аналогично синтезу XVII при 1,12 г, II и 0,68 г анисового альдегида получают ацетат 3-карбокси-4-( $n$ -метоксипиридил)-трополон (XXXV), выход 0,70 г, т. разл. 203° (из диоксана). 0,70 г XXXV нагревают 1 час при 70—80° с 1,4 г  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  и после подкисления получают 3-карбокси-4-( $n$ -метоксипиридил)-трополон, т. разл. 210° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Смесь 0,45 г XXXV и 1 мл  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  кипятят 1 час, разбавляют водой и получают XXXIII, выход 0,37 г, т. пл. 145—146° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Смесь 2,24 г II, 1,5 г  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и 20 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  нагревают 1 час при 70°, охлаждают до 40°, прибавляют 2,16 г 3,4,5-триметоксисбенальдегида и 0,70 мл  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , перемешивают 9 час. при 45—50°, выливают в смесь льда с 6 н.  $\text{HCl}$  и получают XXXII, выход 2,35 г, т. разл. 201°. Смесь 1 г XXXII и 3 мл  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  нагревают 2 часа при 100—110°, выливают в смесь льда и 6 н.  $\text{HCl}$  и получают XXIX, выход 0,50 г, т. пл. 174—175° (из сп.).

В. Андреев

7975. Многочленные углеродные циклы. XII. Стереохимическое изучение некоторых производных *gem*-диметилциклонона. Бломквист, Уилер, Чжу (Many-membered carbon rings. XII. Stereochemical studies of some *gem*-dimethylcyclonane derivatives. Blomquist A. T., Wheeler E. S., Chu Y.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 23, 6307—6310 (англ.).

Рассмотрение молекулярных моделей показывает, что при введении в кольцо циклонона заместителей, не создающих центров асимметрии, по достаточно большим, чтобы затруднить свободное вращение вокруг  $\text{C}-\text{C}$  связей, следует ожидать возможности выделения оптич. изомеров, образующихся из-за несимметричности самой кольчатой системы. На примере 5,5-диметилциклононона (I) показано, что при  $\sim 20^\circ$  асимметрия девятичленного кольца отсутствует и, по-видимому, имеется равновесие между конформациями. Для синтеза I диэтиловый эфир 3,3-диметилглутаровой к-ты (II) восстановлен в 3,3-диметилпентандиол-1,5 (III), переведенный затем действием  $\text{HBr}$  (газа) в 1,5-дибром-3,3-диметилпентан (IV). Далее, IV превращен в  $\gamma,\gamma$ -диметилпимелонитрил (V), при омылении которого получена  $\gamma,\gamma$ -диметилпимелиновая к-та (VI). Повторением аналогичной последовательности р-ций из VI приготовлена 8,8-диметилазеланиновая к-та (VII), а ацилононовая циклизация ее диэтилового эфира (VIII) дала 6,6-диметилциклонононол-2 (IX). При восстановлении IX технич.  $\text{Zn}$  в  $\text{HCl}$  (к-те) получена смесь п-в, из которой выделено 60% I, 20% 6,6-диметилциклонона (X) и 10% ацетата IX (строение приписано на основании ИК-спектра). При применении чистой  $\text{Zn}$ -пыли образовался только X. Были приготовлены оптически активные производные I с (+)- и (-)-8-( $\alpha$ -фенилэтил)-семикарбазидом (XI) и с (+)-5-( $\alpha$ -фенилэтил)-семикарбазидом (XII), из которых затем, однако, регенерирован только оптически неактивный I. С целью введения центра асимметрии I восстановлен в 5,5-диметилциклононол (XIII), который, вместо ожидаемой смеси двух рацематов, дал индивидуальный кислый фталат (XIV), расщепленный на оптич. антиподы с помощью (+)- и (-)- $\alpha$ -фенилэтиламина (XV). Гидролиз (+)- и (-)-XIV привел к оптически активным XIII, окисление которых

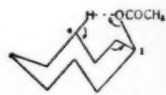
дало неактивный I. То, что оптически активные XIV не претерпевают эмеризации при гидролизе, подтверждено образованием из (+)-XIII чистого (+)-XIV. Р-р 0,93 моля II в 200 мл абс. эфира быстро прибавляют к смеси 1,32 моля  $\text{LiAlH}_4$  в 1,8 л эфира, перемешивают 1 час и получают III, выход 90%, т. кип. 95–98°/0,25 мм,  $n_D^{20}$  1,4575. В р-р 2,0 моля III в 250 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при 130° 5–6 час. пропускают сильную струю сухого HBr и получают IV, выход 68–71%, т. кип. 80–81,5°/1,3 мм,  $n_D^{20}$  1,5078,  $d_4^{20}$  1,5320. При действии  $\text{PBr}_3$  на III получают IV с выходом 98%. При обработке III сухим HBr в отсутствие р-ртеля получают 4,4-диметилтетрагидропиран (XVI), т. кип. 125–127°,  $n_D^{20}$  1,4268,  $d_4^{20}$  0,8630. Когда р-р XVI в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  обрабатывают HBr (газом), получают IV. Смесь 0,18 моля IV, 1 моля NaCN, 150 мл спирта и 160 мл воды кипятят 12 час. в атмосфере  $\text{N}_2$ , спирт отгоняют, остаток экстрагируют  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и получают V, выход 30 г, т. кип. 155–157°/7 мм. Смесь 30 г V, 40 мл воды, 40 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 40 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  выпаривают в лед и в осадке получают VI, выход 94%, т. пл. 85,5–86° (из воды). 330 г VI эфирифицируют спиртом в толуоле и получают диэтиловый эфир VI (XVII), выход 320 г, т. кип. 102–103°/0,7 мм,  $n_D^{20}$  1,4394,  $d_4^{20}$  0,9854. 0,65 моля XVII восстанавливают 1,3 моля  $\text{LiAlH}_4$  и получают 4,4-диметилпентандиол-1,7 (XVIII), выход 90%, т. кип. 128°/1,2 мм,  $n_D^{20}$  1,4620,  $d_4^{20}$  0,9390. Из XVIII с HBr (газом) получают 1,7-дибром-4,4-диметилпентан (XIX), выход 89,5%, т. кип. 96,5–98°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5018,  $d_4^{20}$  1,4145. Из XVIII и  $\text{PBr}_3$  получают XIX с выходом 94%. Аналогично предыдущему из XIX получают 8,8-диметил-азеланионитрил (выход 93%, т. кип. 146°/0,9 мм,  $n_D^{20}$  1,4540,  $d_4^{20}$  0,9200), из которого после гидролиза получают VII, выход 97,5%, т. пл. 68,0–69,5°. Этерификация VII дает VIII, выход 86%, т. кип. 102°/0,05 мм,  $n_D^{20}$  1,4412,  $d_4^{20}$  0,9562. VIII циклизуют как обычно (Blomquist A. T. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 3636) с технич. (90%-ной) Zn-пылью и после фракционирования разгонки получают неочищ. I, выход 51%. Для очистки I переводят в семикарбазон (т. пл. 172–173°), который (0,091 моля) разлагают кипячением 12 час. с р-ром 0,33 моля  $(\text{COOH})_2$  в 200 мл воды, экстрагируют эфиром и получают I, выход 87%, т. кип. 104°/8,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4714,  $n_D^{25}$  1,4696,  $d_4^{20}$  0,9389. К суспензии 100 г чистой Zn-пыли в 194 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  прибавляют при перемешивании 0,2 моля IX и 2 г  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ , а затем за 1,5 часа 250 мл конц. HCl (при охлаждении), кипятят 0,5 часа, разбавляют водой и получают X, выход 80%, т. кип. 105–105,5°/40 мм,  $n_D^{25}$  1,4716,  $d_4^{25}$  0,8531. При окислении  $\text{KMnO}_4$  X образует VII. Р-р 5 г X в 20 мл спирта гидрируют над 100 мг  $\text{PtO}_2$  и получают 1,1-диметилциклононан, выход 3,5 г, т. кип. 104,5°/36 мм,  $n_D^{25}$  1,4604,  $d_4^{25}$  0,8402. Р-р 0,01 моля хлоргидрата (+)-XI и 1,62 г  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot \text{H}_2\text{O}$  в 10 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 5 мл воды прибавляют к р-ру 0,02 моля I в 10 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , нагревают до 50°, оставляют на 5 дней при 0° и получают (+)-8-( $\alpha$ -фенилэтил)-семикарбазон I, выход 1,2 г, т. пл. 107,5–109,5° (из сп. или из гексана),  $[\alpha]_D$  –52,7±0,8° (с 5; абс. сп.). Остаток после выделения всех кристаллич. фракций при хроматографировании на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (вы-

мывают пентаном) дал 1 г оптически неактивного I. Аналогично из 0,01 моля хлоргидрата (–)-XI и 0,01 моля I получают 1,4 г (–)-8-( $\alpha$ -фенилэтил)-семикарбазона I, т. пл. 107–109°,  $[\alpha]_D$  +52,2±0,8° (с 5; абс. сп.), при расщеплении которого води. К-ром  $(\text{COOH})_2$  получают оптически неактивный I. К р-ру 0,02 моля I в 50 мл сухого  $\text{C}_6\text{H}_6$  прибавляют 0,01 моля XII и кристалл.  $\text{J}_2$ , кипятят 5 мин. и получают (+)-5-( $\alpha$ -фенилэтил)-семиоксамазон I, выход 2,2 г, т. пл. 108–109° (из гексана-баз.),  $[\alpha]_D$  +107,2±1° (с 2), из которого регенерируют оптически неактивный I. Р-р 9 г I в 10 мл эфира обрабатывают 2 г  $\text{LiAlH}_4$  в 40 мл эфира и получают неочищ. XIII (выход колич.), который после кипячения (12 час.) с 8,8 г фталевого ангидрида (XX) и 20 мл сухого толуола дал XIV, выход 75%, т. пл. 111–112°. Р-р 0,059 моля XIV и 0,059 моля (+)-XV в 65 мл ацетона осторожно нагревают, затем оставляют при ~20° и получают 20 г неочищ. соли, из которой после фракционирования кристаллизации из ацетона выделяют 5 г чистой соли (+)-XIV и (+)-XV, т. пл. 126–129,5°,  $[\alpha]_D$  +8,0±1° (с 5). Р-р 5 г этой соли в миним. кол-ве тесного спирта обрабатывают большим избытком 10%-ной HCl и получают (+)-XIV, общий выход 55%, т. пл. 120–121,5°,  $[\alpha]_D$  +8,9±0,8° (с 6). Из объединенных маточных р-ров выделяют 13,7 г XIV, обогащенного (–)-изомером, которые обрабатывают 5,4 г (–)-XV и получают соль (–)-XIV и (–)-XV, выход 6,9 г, т. пл. 127–129° (из ацетона),  $[\alpha]_D$  –9,4±0,9° (с 5), из которой регенерируют (–)-XIV, общий выход 69%, т. пл. 120,5–121,5° (из гексана),  $[\alpha]_D$  –10,0±1° (с 6). Смесь 0,014 моля (+)-XIV и 40 мл 25%-ного р-ра NaOH кипятят 2 часа, экстрагируют пентаном и получают (+)-XIII, выход 97%, т. кип. 76–77°/2 мм, т. пл. 15–17°,  $n_D^{25}$  1,4805,  $[\alpha]_D$  +29,2±0,4° (с 11). Аналогично гидрилизуют (–)-XIV и получают (–)-XIII, выход 93%, т. кип. 75°/2 мм, т. пл. 16–17°,  $n_D^{25}$  1,4805,  $[\alpha]_D$  –30,4±0,4° (с 11). (+)-XIII обрабатывают XX и получают (+)-XIV. К р-ру 2 г (–)-XIII в 15 мл ацетона прибавляют избыток р-ра хромовой к-ты (РЖХим, 1956,16186) оставляют на 10 мин. при ~20°, разбавляют 20 мл воды, экстрагируют пентаном и получают оптически неактивный I, выход 2 г. Аналогично из 1 г (–)-XIII получают 0,9 г оптически неактивного I. Сообщение XI см. РЖХим, 1956, 39510.

В. Андреев

7976. Многочленные углеродные циклы. XIII. Расщепление кольца через 1,4-транс-элиминирование в циклоалкановых производных. Бломквист, Тоссиг (Many-membered carbon rings. XIII. Ring cleavage via 1,4-transannular elimination in cycloalkane derivatives. Blomquist A. T., Taussig Peter R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 23, 6399 (англ.).

Найдево, что при пропускании ацетата циклонона (I) над карбонундом при 500±5° с выходом 78% образуется смесь в-в, содержащая 70% новадиена-1,8 (II), т. кип. 142–144°/740 мм,  $n_D^{20}$  1,4280,  $d_4^{23}$  0,748, и 25% циклононена (III), т. кип. 172–174,5°,  $n_D^{25}$  1,4775. ИК-спектр показал, что III состоит из 4,8% транс- и 88,6% цис-формы. II при отовлеп также пиролизом диацетата нонандиола-1,9. Строение II подтверждено также колич. гидрированием и озонированием в пириллиновую к-ту. Аналогично из циклонона-ла получена смесь продуктов р-ции (41%), содержащая ~30% II и ~60% III (состоит из 10% транс- и 77% (?) цис-формы). При пиролизе смеси III (90% цис- и 5% транс-формы) и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  получено ~19% II и 50% III (цис-).



Пиролиз ацетата циклооктанола (IV) привел только к октадиену-1,7, выход 10%,  $n_D^{20}$  1,4328—1,4366, а пиролиз ацетата циклодеканола (V) — к декадиену-1,9, выход 20%,  $n_D^{25}$  1,4335. Авторы полагают, что особенная легкость пиролиза I объясняется образованием такой конформации, когда квазиаксиальная ацетоксигруппа образует переходное состояние с шестичленным кольцом, включающим квазиаксиальный H-атом, стоящий у атома C<sub>(1)</sub> кольца. В случае IV и V образование этой конформации затруднительно. В. Андреев

7977. Циклические полиолефины. XXXVI. *Транс*-циклононен и *транс*-циклодецен из окиси циклонондиметиламина и окиси циклодецилдиметиламина. Коп, Мак-Лейн, Нелсон (Cyclic polyolefins. XXXVI. *trans*-Cyclononene and *trans*-cyclodecene from cyclononyldimethylamine oxide and cyclodecyldimethylamine oxide. Core Arthur C., McLean Donald C., Nelson Norman A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 6, 1628—1631 (англ.)

Изучено термич. разложение окси циклонондиметиламина (I) и окиси циклодецилдиметиламина (II) с целью дальнейшего выяснения влияния размеров кольца на стереохим. течение р-ции (РЖХим, 1955, 3702). При термич. разложении I (80—95°/12 мм, 30 мин.) образуется *транс*-циклононен (III) с выходом 80—90% и N,N-диметилгидроксиламина (IV), выход 96%, выделен в виде хлоридрата. Термич. разложение II (75—100°/7 мм) привело к *транс*-циклодецену (V), выход 90%, и IV (выделен в виде хлоридрата), выход 91%. III образуется с выходом 83% также при термич. разложении гидроокиси циклононитриметиламина (90—125°/8 мм, 30 мин.), а V образуется с выходом 90% при термич. разложении гидроокиси циклодецитриметиламина (100—110°/7 мм). Образование чистых *транс*-циклоолефинов из I и II, в то время как из окиси циклодецилдиметиламина (VI) образуется только *цис*-циклодецен, объяснено тем, что в переходном состоянии в одной плоскости с N-окисной группой находится *транс*-β-H-атом (при условии, что отщепление IV — внутримолекулярный процесс), тогда как в VI таким образом расположены *цис*-β-H-атом. III и V перегруппировываются в *цис*-циклононен (VII) и соответственно *цис*-циклодецен (VIII) при нагревании с β-нафталинсульфоксидом (150° или 170—180°, 2 часа). Наряду с VIII из V побочно образуются *цис*- и *транс*-декалины (выделены хроматографией на силикагеле, р-ритель пента). Образование декалинов объяснено внутримолекулярным алкилированием, облегченным пространственной близостью 1 и 6 C-атомов в V. III, V, VII и VIII образуют нестойкие комплексы с AgNO<sub>3</sub> в отношении 2:1. Метилирование циклонониламином (HCOOH, CH<sub>3</sub>O) (Blomquist, Lui, Bohrer, J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 3643) дало циклонондиметиламин (IX), выход 77%, т. кип. 87—88°/4,3 мм,  $n_D^{25}$  1,4763; пикрат, т. пл. 180—182° (разл., из сп.). К 12,6 г IX в 30 мл CH<sub>3</sub>OH при 0° за 10 мин. добавляют 25,5 г 30%-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; через 25 час. (обычная т-ра) I выделяет в виде пикрата, выход 96%, т. пл. 153—155,4° (из абс. сп.). Аналогично, из циклодециламина (пикрат, т. пл. 241—243° (разл.)) получают II, выход 86%, т. кип. 101—103°/3—4 мм,  $n_D^{25}$  1,4800; пикрат, т. пл. 145—146,5°. К р-ру VII в CH<sub>3</sub>OH добавляют 30%-ный водн. AgNO<sub>3</sub>, получают аддукт, т. пл. 67—69°. Аналогично получают аддукты AgNO<sub>3</sub> с III, т. пл. 90—94° (из CH<sub>3</sub>OH); AgNO<sub>3</sub> с VIII, т. пл. 97—98°, и AgNO<sub>3</sub> с V, т. пл. 81—83,5° (из CH<sub>3</sub>OH). Соединения III, V, VII, VIII и декалины были идентифицированы по ИК-спектрам. Сообщение XXXV см. РЖХим, 1956, 35827. Л. Яновская

7978. Нитрование при помощи медленно действующего нитрующего реагента. Сообщение I. Нитрование тетралина нитратами алюминия и меди. Траверсо (Sulla nitrificazione con agenti di nitrificazione blandi.

Nota I. Nitrificazione della tetralina con nitrato di alluminio o di rame. Traverso Giorgio), Ann. chimica, 1955, 45, № 6-7-8, 706—714 (итал.)

Тетралин (I) нитруется посредством Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O (II) или Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 5H<sub>2</sub>O (III) в полиметиленовое кольцо и дает смесь *цис*- и *транс*-α-нитротетралина (IV). Наряду с IV образуются в небольших количествах α-тетралон (V) и нафталин (VI). Восстановление IV в солянокислой среде посредством Fe (кипение в присутствии C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, добавление конц. HCl, 1 час) или SnCl<sub>2</sub> приводит к V, что объяснено гидролизом образующегося при частичном восстановлении IV оксима V, и небольшому количеству VI. Каталитич. восстановление IV дает смесь *цис*- и *транс*-α-аминотетралинов (VII), идентифицированных по т-ре плавления смешанной пробы ацетильного производного с заводским образцом. 100 г I и 300 г II нагревают до 70—80° (вначале р-ция экзотермична) и поддерживают т-пу не выше 90° 4—5 час. (выделение нитровых газов должно быть миним.), добавляют воду, подкисляют HCl, экстрагируют эфиром или толуолом. Продукт р-ции надо использовать для дальнейших превращений немедленно. Экстракт упаривают в вакууме при 50°, остаток перегоняют при 1 мм (возможен взрыв!); при 90—110° перегоняется VI, при 110—140° — V и при 155—165° — IV, желтое масло с раздражающим запахом, выход IV низкий. Из выделения IV смесь продуктов, полученную из 130 г I, добавляют к 30—35 г K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в 150 мл CH<sub>3</sub>OH при —15°, разбавляют ледяной водой и экстрагируют эфиром. Водн. слой нейтрализуют пропускаям CO<sub>2</sub> или CH<sub>3</sub>COOH, экстрагируют эфиром, упаривают в вакууме, в остатке получают IV. 3 г IV (свежеперегнанного) в 15 мл CH<sub>3</sub>OH гидрируют при 5—10 ат на Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-черни или PtO<sub>2</sub> (для начала р-ции рекомендуется нагревание), декантируют, упаривают в вакууме, остаток растворяют в разб. HCl, промывают эфиром, подщелачивают, извлекают эфиром, разгонкой выделяют VII, т. кип. 98—100°/13 мм. 2 г VII кипятят 0,5 часа с 5 мл (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O, выливают в разб. охлажд. р-р NH<sub>4</sub>OH, получают α-ацетиламинотетралин (VIII), т. пл. 147—148° (из сп.). 5 г оксима V гидрируют при 5—10 ат на Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в CH<sub>3</sub>OH при 50°, получают VII, выход колич., т. кип. 98—99°/13 мм. К 0,2 г VIII в 3 мл хинолина добавляют 0,1 г Pd/C и нагревают в токе CO<sub>2</sub> (2 часа, 170°, 4—5 час., 180°), выливают в 3 мл (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O, нагревают еще 0,5 часа (140°), разбавляют водой, подкисляют разб. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, получают α-ацетиламинотетралин, т. пл. 159—160° (из сп.). Р-ция нитрования 50 г I в 80 мл CH<sub>3</sub>COOH посредством 70 г III в 100 мл CH<sub>3</sub>COOH проходит при нагревании на кипящей водяной бане (2 часа, до появления темно-зеленого окрашивания). Э. Будовский

7979. Азулен. IV. 1-бензилазулен. Андерсон, Кауле (Azulene. IV. 1-benzylazulene. Anderson Arthur G. Jr., Cowles Edward J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 17, 4617—4618 (англ.)

Осуществлен синтез 1-бензилазулена (I) с незначительным выходом по схеме: 1-ниданон (II) → 1-бензилниданон (III) → 1-бензилнидан (IV) → 1-бензилтетрагидроазуленовая к-та (V) → I. Попытка термич. перегруппировки I в 2-бензилазулен не удалась по предположению авторов при этом образуется немного 1,3-дизбензилазулена. При одновременном прибавлении II и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cl к Mg получают III, выход 44% (Davies A. I. C., Kipping F. S., Trans. Chem. Soc., 1911, 99, 296). Гидрирование 1,5 моля III приводит в 300 мл абс. спирта над 10 г 1%-ного Pd/SrCO<sub>3</sub> при 2—3 ат, выход IV 95% (неочищ.), т. кип. 165—165,5°/10 мм,  $n_D^{25}$  1,580,  $d_4^{20}$  1,033. 1,25 моля IV обрабатывают диазоуксусным эфиром (6 порций по 0,26 моля) (Herz W., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 4923), отгоняют исходный IV до



т-ры паров 190°/15—20 мм. Фракцию 162—192°/0,2—0,3 мм (выход 67%) кипятят 2 часа со смесью 200 мл 95%-ного спирта, 80 мл воды и 40 г КОН, прибавляют 400 мл воды, спирт удаляют в вакууме, остаток извлекают эфиром, подкисляют HCl, выделившееся масло извлекают эфиром и получают смесь V и ее эфира (VI) с выходом 76%. 0,019 моля смеси V и VI, 14 мл хинолина и 1 г Cu-порошка нагревают при 210—220° (Shepard A. F. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1930, 52, 2083) до прекращения выделения газа, отгоняют хинолин, остаток разбавляют эфиром, извлекают 6 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, водой и насыщ. р-ром соли, удаляют р-ритель, получают масло, выход 34%. Смесь 2 ммоль полученного масла, 0,13 г серного цвета нагревают в стеклянной трубке от 180 до 220° за 20 мин., охлаждают, растворяют в кипящем C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, хроматографируют на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вымывают C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, остаток от первой вымытой фракции обрабатывают смесью петр. эфира + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и снова хроматографируют (петр. эф.). Полученное голубое масло содержит I, выход 0,79% (определено колориметрически в петр. эф.). 10,5 мг этого масла обрабатывают 20 мл насыщ. р-ра 1,3,5-тринитробензола в 95%-ном спирте, концентрируют до 1 мл, выдерживают 12 час. при +10°, осадок промывают спиртом, сушат, извлекают петр. эфиром, экстракт хроматографируют на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и получают I, выход 2—3 мг, т. пл. 75—76,6° (из петр. эф.). Из смеси 100 мг 10%-ного Pd/C и 3,76 ммоль смеси V и VI в 2,4 мл CHCl<sub>3</sub> осторожно отгоняют CHCl<sub>3</sub>, затем быстро перегоняют остаток, пока пары из зелено-голубых не станут желтыми, прибавляют следующую порцию катализатора и смесь V и VI, процесс повторяют 10 раз. Соединенные дистилляты и остаток от хлороформенного дистиллята растворяют в петр. эфире, промывают 1 н. р-ром NH<sub>4</sub>OH и насыщ. р-ром соли, концентрируют, хроматографируют на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, отделившуюся голубую полосу многократно снова хроматографируют, выход I 0,95% (определено колориметрически в петр. эф.), т. пл. 72—74° (сублимация при 55°/0,05 мм, кристаллизация из петр. эф.). Сообщение III, РЖХим, 1955, 18679.

М. Карпейский

7980. S-гвайазулен. Кожоль, Менье, Серф (Le S-gaiazulene. Caujolle F., Mègnier D., Serf M.), Parfum. mod., 1953, 45, № 32, 70—73 (франц.).

Обзор свойств и физиологич. действия гвайазулена. Библ. 24 назв. Т. II.

7981. Спиросоединения. II. Синтез 1, 2, 3, 4-тетрагидронафталин-2,2-спиро-(2'-н-бутилциклопентана) и его перегруппировка при каталитической дегидрогенизации. Чаттерджи (Spirocompounds. II. Synthesis of 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-2,2-spiro-(2'-n-butylcyclopentane) and its rearrangement on catalytic dehydrogenation. Chatterjee Dharendra Nath), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 19, 5131—5133 (англ.).

Было найдено (см. сообщение I, РЖХим, 1956, 28988), что 1, 2, 3, 4-тетрагидронафталин-2,2-спиро-(2'-н-пропилциклопентан) при дегидрировании над Pt/C претерпевал перегруппировку с образованием 1-метилпирена (I). С целью изучения влияния на эту перегруппировку заместителя в спироциклопентановом кольце синтезировали 1, 2, 3, 4-тетрагидронафталин 2, 2-спиро-(2'-н-бутилциклопентан) (II). Для этого ангидрид 2-н-бутилциклопентан-1-карбоксил-1-уксусной к-ты (III) был конденсирован в присутствии AlCl<sub>3</sub> с C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> в α,α-(2'-н-бутилциклопентан)-β-бензоилпропионовую к-ту (IV). Присутствие кетометиленовой группировки в IV доказано ее р-цией с салициловым альдегидом (V) в присутствии HCl (газа) с образованием соли пирилина. Затем IV была восстановлена по Клемменсену в α,α-(2'-н-бутилциклопентан)-γ-фенилмасляную к-ту (VI),

при циклизации давшую 1-кето-1, 2, 3, 4-тетрагидронафталин-2,2-спиро-(2'-н-бутилциклопентан) (VII), отсутствие кетометиленовой группировки в котором доказано его неспособностью конденсироваться с (COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> в присутствии C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OK. При восстановлении по Клемменсену VII дал II, который при дегидрировании над Pt/C образовал 2-этилпирен (VIII). По мнению автора, эта перегруппировка происходит путем расщепления спироциклопентанового кольца с последующей циклизацией в ануляриное положение с образованием промежуточного соединения — гидрированного 4-н-бутилфенантрена, который затем уже циклизуется далее. Для подтверждения этого положения были синтезированы 4-н-бутил-1,2-дигидрофенантрен (IX) и 4-н-пропил-1,2-дигидрофенантрен (X), которые при дегидрировании в тех же условиях дали соответственно VIII и I. Однако, по мнению автора, эти факты не исключают возможности того, что после расщепления спироциклопентанового кольца сразу происходит одновременное образование двух диклов. Смесь К-производного 2-карбоксил-циклопентанона (XI) (приготовленного из 55 г XI 15 г К в 300 мл ксилола) и 70 г н-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>J нагревают 12 час. при 120—130° и в органич. слое получают 2-н-бутил-2-карбоксилциклопентанон (XII), выход 82%, т. кип. 127—128°/9 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4480; семикарбазон, т. пл. 162—163° (из водн. сп.). 62 г XII гидрируют кипячением с 300 мл конц. HCl в течение 36 час., обрабатывают как описано ранее (см. ссылку) и получают 2-н-бутилциклопентанон (XIII), выход 80%, т. кип. 196—198°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4418; семикарбазон, т. разл. 190° (из водн. сп.). Смесь 28 г CNCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 35 г XIII, 5 г CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, 12 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH и 55 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> нагревают 6 час. при 130—140°, а затем 12 час. при 140—150° и получают этиловый эфир 2-н-бутилциклопентилдидеаноуксусной к-ты (XIV), выход 90%, т. кип. 165—167°/10 мм, n<sub>D</sub><sup>21</sup> 1,4784. К р-ру 52 г XIV в 260 мл спирта прибавляют р-р 32 г KCN в 62 мл воды, оставляют на 1 неделю при ~ 30°, р-ритель отгоняют, подкисляют разб. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и выделившееся масло растворяют в 150 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После стояния 24 часа при ~ 30° смесь разбавляют 200 мл воды, кипятят 36 час. и получают 2-н-бутилциклопентан-1-карбоксил-1-уксусную к-ту (XV), выход 60% (считая на XIII), т. разл. 125—126° (из бал.-гексана). Смесь XV и (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>O кипятят 6 час. и получают III, т. кип. 173—175°/14 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4725. Р-р 10,5 г III в 35 мл сухого C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> обрабатывают 13,5 г AlCl<sub>3</sub> как описано ранее (см. ссылку) и получают IV, выход 83%, т. пл. 126—127° (из водн. сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 181° (из сп.); метиловый эфир, т. кип. 187—188°/8 мм, n<sub>D</sub><sup>23</sup> 1,5205. Смесь 0,1 г IV, 0,1 г V и 10 мл абс. спирта насыщают сухим HCl (газом) при 0° оставляют при 0° на 3 дня и получают малиново-красную соль пирилина; плавится > 290°. Смесь 10 г IV, 10 мл толуола, 50 г амальгамированного Zn, 50 мл конц. HCl и 20 мл воды кипятят 36 час., причем постепенно прибавляют еще 50 мл конц. HCl. После обычной обработки получают VI, выход 60%, т. кип. 195—197°/6—7 мм, т. пл. 119—120° (из петр. эф. или из CH<sub>3</sub>OH). Смесь 5 г VI, 15 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 5 мл воды нагревают 1,5 часа при 100°, выливают в лед и получают VII, выход 77%, т. кип. 175—177°, n<sub>D</sub><sup>23</sup> 1,5600; не дает 2,4-динитрофенилгидразона. К суспензии C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OK (из 0,4 г К и 0,5 мл сп.) в 15 мл эфира прибавляют 1,6 г (COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, охлаждают, прибавляют 2,5 г VII, обрабатывают как обычно и получают 2,2-неизмененного VII. Смесь 3 г VII, 15 г амальгамированного Zn, 15 мл конц. HCl и 5 мл воды кипятят 48 час., прибавляя еще по 10 мл конц. HCl через каждые 12 час. и после обычной обработки получают II, выход 50%, т. кип. 155—



157°/7 мм,  $n_D^{20}$  1,5318. Смесь 1 г II и 0,1 г 10% Pt/C нагревают в атмосфере  $CO_2$  4 часа при 300—303° и затем 2 часа при 330—350°, экстрагируют и получают 0,5 г продукта р-ции, 0,4 г которого дало 0,25 г пикрата VIII, т. пл. 184—185° (из абс. сп.). Из пикрата выделяют VIII, выход 0,1 г, т. пл. 74—75° (из  $CH_3OH$ ); комплекс с сим-тринитробензолом, т. пл. 213—214° (из абс. сп.). Р-р 3 г 4-кето-1, 2, 3, 4-тетрагидрофенантрена (XVI) в 20 мл эфира осторожно прибавляют к Mg-органическому соединению (из 0,4 г Mg, 3 г  $C_6H_5$  и 10 мл эф.), кипятят 4 часа, образовавшееся после разложения масло обрабатывают для очистки спирт. р-ром уксуснокислого семикарбазида, дегидратируют, нагревая 1 час в 15 мл 98%-ной  $HCOOH$  и получают X, выход 70%, т. кип. 177—180°/8 мм; пикрат, т. пл. 99—100° (из  $CH_3OH$ ). Смесь 1 г X с 0,1 г 10%-ной Pt/C нагревают 2 часа при 300—320°, затем еще 2 часа при 320—330°, обрабатывают как описано и получают пикрат I, выход 0,7 г, т. пл. 227° (из абс. сп.); из пикрата выделен I, т. пл. 146—147° (из  $CH_3OH$ ); комплекс с сим-тринитробензолом, т. пл. 250° (из сп.). При р-ции 3 г XVI с Mg-органическим соединением (из 0,4 г Mg, 3,2 г  $C_6H_5$  и 10 мл эф.) и последующей дегидратации получают IX, выход 45%, т. кип. 180—182°/8 мм, пикрат, т. пл. 115—116° (из  $CH_3OH$ ). 1 г дегидрируют с 0,1 г 10% Pt/C 1955, 6, как описано и получают 0,4 г пикрата VIII.

В. Андреев

7982. Тритилирование ароматических соединений. Чучани (Tritilación de compuestos aromáticos. Chuchani Gabriel), Acta cient. venezolana, 1955, 6, № 5-6, 208—209 (исп.; рез. англ.). См. РЖХим, 1956, 9740

7983. Сравнение электрофильной реакционной способности стирола и фенилацетилена. Миллер (A comparison of the electrophilic reactivity of styrene and phenylacetylene. Miller Sidney I.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 2, 247—248 (англ.) Показано, что стирол (I) присоединяет  $CH_3ONa$  в присутствии  $CH_3ONa$  значительно труднее, чем фенилацетилен (РЖХим, 1956, 71203). Р-ция I с  $CH_3ONa + CH_3ONa$  протекает при 146—149° медленно и приводит (через 10—20 дней) к  $C_6H_5CH_2CH_2OCH_3$  (выход < 2%), в то время как в присутствии  $H_2SO_4$  I и  $CH_3ONa$  легко дают  $C_6H_5CH(OCH_3)CH_3$  (II). Смесь 30 мл I, 3 мл 95%-ной  $H_2SO_4$ , 100 мл  $CH_3ONa$  и нескольких кристалликов гидрохинона нагревают в запаянном сосуде в атмосфере  $N_2$  18 час. при 100°. Р-р нейтрализуют этаноламином, эфиром извлекают II, т. кип. 71—76°/32 мм,  $n_D^{20}$  1,4911.

Л. Бергельсон

7984. Синтез хлор- и бромзамещенных метилстиролов. Докукина А. Ф., Котом М. М., Минеева О. К., Парибок В. А. Ж. общ. химии, 1956, 26, № 6, 1651—1653

Схема синтеза:  $CH_3C_6H_4R(I) \rightarrow CH_3C_6H_4(R)COCH_3(II) \rightarrow CH_3C_6H_4(R)CHONCH_3(III) \rightarrow CH_3C_6H_4(R)CH=CH_2(IV)$ , где R = Cl или Br. К I (R = 4-Cl) и  $AlCl_3$  (по 1 моль) добавляют по каплям при охлаждении 1 моль  $CH_3COCl$ , нагревают 1 час, выход 2-Cl-5- $CH_3C_6H_4COCH_3$  (IIa) 70%, т. кип. 80—83°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5430. К 0,5 моля IIa в 500 мл безводной  $iso-C_3H_7OH$  добавляют р-р ( $iso-C_3H_7O_3Al$  (из 15 г  $Al$ ), нагревают при ~100°, отгоняя в 1 мин. 3—5 капель дистиллата, через 3—4 часа за ~2 час, отгоняют большую часть  $iso-C_3H_7OH$  с ацетоном, обрабатывают 10%-ной  $HCl$ , извлекают  $C_6H_5$  соответствующий III (IIIa), выход 65%, т. кип. 82°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5392. 30 г IIIa, 6 г  $KHSO_4$  в присутствии ингибитора полимеризации осторожно нагревают при 50—60°/90—100 мм, отгоняя воду и 2-Cl-5- $CH_3C_6H_4CH=CH_2$  (IVa), выход 25%, т. кип. 52°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5601,  $d_4^{20}$  1,074. Аналогично IIa—IVa получены другие II—IV (приведены R в исходном I, положение R и

$CH_3$  в II—IV, выход в %, т. кип. в °C/мм,  $n_D^{20}$  D II и III, выход в %, т. кип. в °C/мм,  $n_D^{20}$  D и  $d_4^{20}$  IV): I, 4-Br, 2-Br-5- $CH_3$ , II, 50, 101—102/2, 1,5815 (при 18°), III, 45, 112—115/1—2, 1,5672, IV, —, 59/1, 1,5872, 1,3480; I, 2-Cl, 4-Cl-3- $CH_3$ , II, 67, 120/7 (265—270/760), 1,4995, III, 65, 118/4—5, 1,5390, IV, 26, 53/1, 1,5600, 1,074; I, 2-Br, 4-Br-3- $CH_3$ , II, 63, 97—100/2—3, 1,5765, III, —, 140/3—5, 1,5670, IV, 22, 61/1, 1,5885, 1,3640.

В. Загоревский

7985. Синтез и превращение  $\alpha$ -гликолей этиленового ряда. V. 2-метил-3,5-дифенилпентен-4-диол-2,3. Челпанова Л. Ф., Принцева З. В., Корнер В. А., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 1, 227—230

Показано, что *цис*-2-метил-3,5-дифенилпентен-4-диол-2,3 в присутствии 30%-ной  $H_2SO_4$  при 100° (3 часа) дает ацетон (I), 1,3-дифенилпропен-2-ол-1 (II), выход 12% т. пл. 57—58° (из пет. эф.), и 2,4-дифенил-5,5-диметил-2,5-дигидрофуран (III), выход 16%, т. пл. 135—137°. При 70° получены I, II (13%) и 1-изопропилен-2-дифенилпентен (IV), выход 30%, т. пл. 98—99° (из сп.). Предполагают, что III образуется из промежуточного  $(CH_3)_2C(OH)C(C_6H_5)=CHCH(OH)C_6H_5$  (V), имеющего *цис*-форму, а IV — из *транс*-V. Строение IV подтверждено УФ-спектром и окислением  $KMnO_4$  до 1, бисзойной и фталевой к-т; IV с  $Br_2$  в  $CCl_4$  дает бромид  $C_{15}H_{15}Br_2$ , т. пл. 126—135° (разл., из  $CCl_4$ ). Сообщение IV, см. РЖХим, 1956, 19203.

М. Чельцова

7986. Синтез *о, о'*-диоксидифенилацетилена Одайра (The synthesis of *o, o'*-dihydroxydiphenyldiacetylene. Odaira Yoshinobu), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 4, 470—471 (англ.)

(2- $HOC_6H_4C \equiv C-$ ) (I) синтезирован расщеплением кумарона (II) в пиридине до 2- $HOC_6H_4C \equiv CH$  (III) и окислительной конденсацией III в I. Строение I подтверждено УФ-и ИК-спектрами. 5,9 г II, 3,5 г Na и 5,4 г пиридина кипятят в атмосфере  $N_2$  при 190° 4 часа, охлаждают, медленно добавляют 20 мл пиридина и 30 мл воды, промывают эфиром, слабо подкисляют  $HCl$  (0°), извлекают эфиром III, выход 54,2%, т. кип. 82—84°/2 мм (в токе сухого  $N_2$ ),  $n_D^{20}$  1,5818; 3,5-динитробензоат, т. пл. 169°. 1,8 г III в 140 мл спирта прибавляют к реактиву Илосвайя (из 22,5 г  $NH_2OH \cdot HCl$ , 7,5  $CuSO_4$  и 30 мл 28%-ного  $NH_3$ ), через ~16 час. отфильтровывают 2- $HOC_6H_4CH \equiv CCH_3$  (IV); к суспензии IV в 115 мл воды постепенно добавляют 115 мл р-ра  $CuCl_2$ , перемешивая 7 час., из фильтрата извлекают эфиром I, выход 18%, т. пл. 143° (из 75%-ной  $CH_3COOH$ ). В. Загоревский

7987. *n*-Бутилбензилацеталь. Михантьев Б. Н., Тарасова А. В., Тр. Воронежск. ун-та, 1956, 42, № 2, 53

*n*-Бутилбензилацеталь (I) получен реакцией 36,05 г  $C_6H_5CH_2OH$ , 33,4 г винилбутилового эфира и 1 капли конц.  $H_2SO_4$  (разогревание до 102°, затем 6 час. 90—97°), выход 27 г, т. кип. 121—123°/7 мм,  $n_D^{20}$  1,4812. Гидролиз I разб. минер. к-тами дает  $CH_3CHO$ .

В. Скородумов

7988. Синтез альдегидов реакцией Реймера—Тиманна. Верзеле, Сьон (Note on the Reimer-Tiemann aldehyde synthesis. Verzele M., Sion H.), Bull. Soc. chim. belges, 1956, 65, № 5-6, 627—629 (англ.)

В продолжение ранее проведенного исследования (РЖХим, 1953, 1656) улучшен выход альдегидов р-цией Реймера—Тиманна до 40—50%, что не подтверждает ранее предложенный механизм р-ции с образованием диарилацетала, как основного промежуточного продукта (Armstrong D. E., Richardson D. H., J. Chem. Soc., 1933, 496). К 0,16 моля фенола (90°) добавляют 3 моля  $NaOH$  в 6,7 моля воды, вносят за 1 час  $CHCl_3$  (60°) и кипятят 2 часа; подкисляют  $H_2SO_4$ , от-

гоняют с паром, из дистиллята посредством  $\text{NaHSO}_3$  выделяют 27—29% 2- $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{CHO}$ ; из остатка от перегонки с паром выделено 8% 4- $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{CHO}$ , т. пл. 105—108°. В случае *n*-хлорфенола выход 5-хлорсалицилового альдегида 53%; кроме того, из остатка от перегонки с паром выделено 5% 2-окси-5-хлорбензойной к-ты. Увеличение или уменьшение избытка  $\text{CHCl}_3$ , а также кол-ва  $\text{NaOH}$  снижает выход альдегида. Проведение р-ции под  $\text{N}_2$  в запаянной трубке при 125° или добавление спирта, бензола или пиридина не дало никаких преимуществ. Для *o*-крезола и *m*-нитрофенола выходы соответствующих альдегидов не превышают опубликованных ранее (см. ссылку выше). А. Кизилова 7989. Получение коричных альдегидов формилированием стиролов. Шмидл, Барнетт (The preparation of cinnamaldehydes by the formylation of styrenes. Schmid Claude J., Barnett Patricia G.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 13, 3209—3210 (англ.)

$\text{ArC(R)}=\text{C(R')CHO}$  (I) получены конденсацией  $\text{ArC(R)}=\text{CH-R''}$  (II) с  $\text{CHON}(\text{CH}_3)_2$  (III) в присутствии  $\text{POCl}_3$  в избытке II (метод А) или в  $(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2$  (метод Б). По методу А 0,5 моля  $\text{POCl}_3$  прибавляют по каплям при  $< 20^\circ$  к 2 молям III, вносят 1,5 моля II, медленно нагревают до 55° (экзотермич. р-ция, т-ру удерживают  $< 55-60^\circ$ ), нагревают 1 час при 75—80°, охлаждают до 0°, добавляют р-р 2,75 моля  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в 700 мл воды, нагревают до 70—75° за 15 мин., охлаждают, I извлекают эфиром, сушат  $\text{MgSO}_4$  и перегоняют. В методе Б используют приведенную ранее пропись для формилирования пиррола (РЖХим, 1956, 829). Синтезированы следующие I (приведены заместители в Ar (бензольное ядро), R, R', выход в % по методам А и Б, т. кип. в °С/мм,  $n_D^{25}$ , т. пл. в °С фенилгидразона (ФГ), семикарбазона (СК) и (или) оксима (ОК): —, Н, Н, 41, 38, 84—87/2, 1,6165, ФГ, 166—168; 4- $\text{CH}_3$ , Н, Н, —, 46, 86—80/0,5, СК, 209—211; —,  $\text{CH}_3$ , Н, 52, 37, 79—84/0,1, 1,5861, ФГ, 136—139, СК, 201—202, ОК, 66—68; 4- $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ , Н, 62, —, 80—90/0,25, 1,5950, ФГ, 124—125, СК, 205—207; 4-( $\text{CH}_3$ ) $_2$ СН,  $\text{CH}_3$ , Н, —, 34, 100—114/1, 1,5700, СК, 198—200; 4- $\text{CH}_3\text{O}$ , Н,  $\text{CH}_3$ , 68, 54, 106—109/0,1, 1,6290, ФГ, 161—165; 3,4-( $\text{CH}_3\text{O}$ ) $_2$ , Н,  $\text{CH}_3$ , 27, —, 110—130/0,1, —, СК, 230—233, ОК, 124—126. В. Загоревский

7990. О каталитическом разложении фенилгидразона ацетона. Арбузов А. Е., Шапшиная О. М., Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 1955, вып. 19—20, 27—30

При каталитич. разложении фенилгидразона ацетона (I) в присутствии  $\text{CuCl}$  получают анилин (II) и в-во состава  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2$  (III). Из 29 г ацетона и 54 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$  получают 54 г I с т. кип. 130—131°/11—12 мм, которые нагревают с 0,2 г  $\text{CuCl}$  при 200—250°, причем выделяется  $\text{NH}_3$ . После перегонки выделяют 12,6 г II и 24 г III слабо желтого цвета с т. кип. 143°/16 мм. С. Иорффе

7991. Получение некоторых 3,5-диоксенацетоновых при помощи кадмийорганических производных. Хюлс, Ибер (Préparation de quelques dihydroxy-3-5 acylphénones au moyen de dérivés organo-cadmiques. Huls R., Hubert A.), Bull. Soc. chim. belges, 1956, 65, № 5-6, 596—602 (франц.)

3,5-диоксенацетоны получают конденсацией хлористого 3,5-диакетоксибензоила (I) с  $\text{R}_2\text{Cd}$ . 0,5 моля 3,5-диоксисбензойной к-ты (II) и 200 г  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  кипятят 6 час., выход 3,5-диакетоксибензойной к-ты (III) 85%, т. пл. 160° (из бал.). При кипячении 0,2 моля II с 250 г  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  получают ангидрид III, выход 60%, т. пл. 180° (из бал.-пепт. эф.). 0,1 моля III кипятят 4 часа с 60 г  $\text{SOCl}_2$ , выход I колич., т. пл. 88° (из пепт. эф.). К р-ру  $\text{R}_2\text{Cd}$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$ , полученному из 0,08 моля  $\text{RBr}$ , прибавляют р-р 0,04 моля I в  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,

кипятят 1 час и обрабатывают разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Выделенные 3,5-( $\text{R'O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COR}$  (IV), где  $\text{R}' = \text{CH}_3\text{CO}$ , гидролизуют кипячением 5 час. с 10%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (при  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  и  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) или с 5%-ным  $\text{NaOH}$  (в случае высших гомологов). Получены следующие IV (перечисляются R, R', выход в %, т. кип. в °С/мм, т. пл. в °С и т. пл. в °С динитрофенилгидразона);  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}$ , 44, 165—168/0,6, 93, 216 (разл.);  $\text{CH}_3$ , Н, 41, —, 148, 300 (разл.);  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}$ , 68, 168—170/0,6, —, 197;  $\text{C}_2\text{H}_5$ , Н, 50, —, 175, 255;  $\text{C}_2\text{H}_7$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}$ , 72, 168—174/0,6, —, 146;  $\text{C}_3\text{H}_7$ , Н, 54, —, 107, 232;  $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}$ , 82, 178—182/0,5, —, 163;  $\text{C}_4\text{H}_9$ , Н, 63, —, 119, 247 (разл.); *изо*- $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}$ , 62, 178—182/0,5, —, 160; *изо*- $\text{C}_4\text{H}_9$ , Н, 45, —, 102, 204 (разл.);  $\text{C}_5\text{H}_{11}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}$ , 77, 189—192/0,8, —, 152;  $\text{C}_5\text{H}_{11}$ , Н, 63, —, 106, 222 (разл.); *изо*- $\text{C}_5\text{H}_{11}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}$ , 77, 184—188/0,7, 51, 185; *изо*- $\text{C}_5\text{H}_{11}$ , Н, 63, —, 102, 245;  $\text{C}_6\text{H}_{13}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}$ , 82, 205/0,8, —, 132;  $\text{C}_6\text{H}_{13}$ , Н, 62, —, 94, 230;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}$ , 66, 214—216/0,8, —, 267;  $\text{C}_6\text{H}_5$ , Н, 53, —, 148, 310 (разл.). П. Аронович 7992. Бензойная конденсация салицилового альдегида. Пхадке (Benzoin condensation of salicyl aldehyde. Phadke R. J.), Current Sci., 1956, 25, № 2, 56 (англ.)

При обработке салицилового альдегида (I) KCN в спирт. р-ре при обычных соотношениях реагентов происходит, по-видимому, бензойная конденсация I. Т-ра плавления бензоина 148—150° (из сп. и  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ). Р-ция протекает гладко (даже при  $\sim 20^\circ$ ,  $1/2$  часа), что обусловлено, вероятно, орто-эффектом в I, который при наличии электромерного эффекта облегчает освобождение протона. Т. Серебрянникова

7993. Органические реакции, катализируемые светом. V. Присоединение ароматических карбонильных соединений к двузамещенным ацетиленам. Бюхи, Кофрон, Коллер, Розентааль (Light catalyzed organic reactions. V. The addition of aromatic carbonyl compounds to a disubstituted acetylene. Büchi G., Kofron James T., Koller E., Rosenthal David), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 4, 876—877 (англ.)

Показано, что фотохим. присоединение  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COR}$  (I) к денин-5 (II) приводит к образованию  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C(R)} = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COC}_6\text{H}_5$  (III). Р-ция, вероятно, идет через бирадикал  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C(R)}-\dot{\text{O}}$ , который с II дает

$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{—O})(\text{R})\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) = \text{CC}_6\text{H}_5$  (IV). При распаде IV образуется III или исходные продукты. Попытки выделения IV ( $\text{R} = \text{H}$ ) были безуспешными.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  и II (3:1) облучают 96 час. ртутной лампой при 40°; выход III ( $\text{R} = \text{H}$ ) 13%, т. кип. 108—111°/0,1 мм, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 116—117°. Строение III ( $\text{R} = \text{H}$ ) подтверждено его синтезом из *транс*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COCl}$  и  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cd}$ . После облучения смеси  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCCH}_3$  и II (1:1) выделяют III ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ), т. кип. 120—125°/0,35 мм, строение которого доказано его синтезом из  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3) = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COCl}$  и  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cd}$ . Полученные III являются, вероятно, смесью *цис*- и *транс*-изомеров, с преобладанием последнего. Приведены УФ- и ИК-спектры III. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 74826. П. Аронович 7994. Феноксиуксусная кислота. Бретт (Phenoxyacetic acid. Brett R.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1891—1892 (англ.)

Предложен метод получения  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{COOH}$  (I) и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{COCH}_3$  (II). 18,5 г фенола, 25 г  $\text{ClCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ , 30 г  $\text{NaI}$  и 28 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$  кипятят 12 час. в 100 мл сухого ацетона, выливают в воду, извлекают эфиром, промывают водой, щелочью, выделяют  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ , выход 62%, т. кип. 140—144°/24 мм, который гидролизуют 10%-ным водн. КОН, выход I 90%, т. пл. 99°. К р-ру  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{COCl}$  (из 8 г I и  $\text{SOCl}_2$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) в 15 мл толуола постепенно при перемешивании добавляют  $\text{CH}_3\text{ZnI}$  (из 21 г  $\text{CH}_3\text{I}$  и 18 г



Cu/Zn-пары (Howard, J. Res. Nat. Bur. Stand., 1940, 24, 677) в 20 мл толуола и 5 мл  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ , выливают на лед, получают II, выход 32,5%, т. кип. 127—128/23 мм. Семикарбазон, т. пл. 172° (из сл.). В. Загоревский

7995. Реакции метилформата с йодмагнийалкоголятами и синтез диарилуксусных кислот. Ясуэ (Corbinolmagnesium Iodide ( $\text{Ar}_2\text{CHOMgI}$ ) に対する 義酸メチルの作用とジアリル酢酸類の合成. 安江政一), 薬学雑誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 1, 106—108 (япон.; рез. англ.)  
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOMgI}$  при действии 0,5 экв  $\text{HCOOCH}_3$  (I) дает  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOSCH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (II), а с избытком I —  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$ . Последний превращается под действием Mg в сим-тетрафенилэтан (III), а если одновременно с добавлением Mg пропускают  $\text{CO}_2$ , то получают дифенилуксусную к-ту (IV). Аналогичные р-ции проводят с  $o$ -( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ) $_2\text{CHOMgI}$ .  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgI}$  (из 20,4 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ ) кипятят 1 час с 2 г I в 120 мл эфира, после разложения льдом получают 3,9 г бензидазола, при использовании 6 г I (кипение 2 часа) получают 2,7 г II, т. пл. 107° (из лигр.). К  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgI}$  (из 20,4 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ ) добавляют 12 г I, кипятят 3 часа, отгоняют I в вакууме, прибавляют 0,9 г Mg и 50 мл безводн. эфира и кипятят 3 часа, получают 3,2 г III, т. пл. 215—216° (из бал.), при одновременном добавлении 1,2 г Mg и пропускании (4 часа)  $\text{CO}_2$  получают 0,2 г IV, т. пл. 146—147° (из лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Из 23 г  $o$ - $\text{JC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  и 6 г I магнийорганич. синтезом получают 5,5 г [( $\nu$ - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ) $_2\text{CH}]_2\text{O}$ , т. пл. 172—174° (из лигр.), а при добавлении к тому же кол-ву  $o$ - $\text{JMgC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  за 30 мин. 10 мл I в 50 мл эфира, кипячении 1 час, отгонки I, добавлении за 2 часа 50 мл эфира, 1,2 г Mg и пропускании  $\text{CO}_2$ , оставлении на 12 час. и добавлении еще 0,5 г Mg (1 час), 50 мл эфира и пропускании  $\text{CO}_2$  получают 1,2 г сим-м-тетра- $o$ -толилэтана, т. пл. 261—262° (из бал.), 0,25 г ди-( $o$ -толил)-уксусной к-ты, т. пл. 155—158° (из лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Н. Швецов

7996. Расщепление  $\alpha$ -фенилглутаровой кислоты на антиподы. Фредга, Вестман (Optical resolution of  $\alpha$ -phenylglutaric acid. Fredga Arne, Westman Lars), Acta chem. scand., 1956, 10, № 3, 477—478 (англ.)

Рацемическая  $\alpha$ -фенилглутаровая к-та (I) расщеплена на антиподы через соли с хинином (II) и бруцином (III). Из 33,5 г I, 104 г II в 800 мл спирта через ~12 час. выпал осадок, который после 4—7 перекристаллизаций из спирта дал 32,8 г чистой соли (+)-I и II. Из последней при разложении разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и извлечения эфиром получена (+)-I, т. пл. 129—131°,  $[\alpha]_D^{25} + 85,8^\circ$  (сл.). Из спирт. фильтратов выделено 13,7 г оптически нечистой (—)-I, которая с 62 г III (140 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , стояние 24 часа, 5 перекристаллизаций) дала 27,9 г чистой соли (—)-I и III, из которой аналогично предыдущему выделена чистая (—)-I. В. Потапов

7997. Реакционная способность фенилпировиноградной кислоты по отношению к бензилдиацетону и анизилдиацетону сравнительно с соответствующими насыщенными кетонами. Кристенсен-Ре (Réactivité de l'acide phénylpyruvique vis-à-vis de la benzylidène-acétone et de l'anisylidène-acétone. Étude comparée avec les cétones saturées correspondantes. Kristensen-Reh Marlyse), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 6, 882—887 (франц.)

Конденсацией  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCOCH}_3$  (I) с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$  (II) и с  $n$ - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$  (III) получены 5,6-дифенилциклогексанол-1-он-3-карбоновая-1 (IV) и 5-( $n$ -анизил)-6-фенилциклогексанол-1-он-3-карбоновая-1 (V) к-ты. Р-ция I с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$  (VI) и с  $n$ - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$  (VII) приводит к образованию 2-бензил-6-фенилгексанол-2-он-4-овой (VIII) и 2-бензил-5-( $n$ -анизил)-гексанол-2-он-4-овой (IX) к-т. IV, т. пл. 220° (из I и II) (см. Cordier P.,

Hakim M., C. r. Acad. sci., 1948, 227, 347) при нагревании в щел. среде превращается в 5,6-дифенилциклогексен-1-(или 6)-он-3-карбоновую-1 к-ту, т. пл. 174°. Строение IV доказано гидрированием со скелетным Ni в 5,6-дифенилциклогександиол-1,3-карбоновую-1 к-ту, т. пл. 216°; диацетат, т. пл. 218°. Конденсацией I с VI в водно-спирт. щел. среде (0°, 5 дней) получена VIII, т. пл. 112°; семикарбазон, т. пл. 150°. При нагревании в щел. среде VIII распадается на исходные в-ва. При действии конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (~20°) VIII превращается в 1,6-дифенилгександион-2,4. Нагревание VIII при 100° с HCl (к-той) в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  приводит к образованию  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}(\text{COOH})-\text{CH}_2\text{COSHCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (X), т. пл. 75°, и лактона, т. пл. 95°, дающего при щел. гидролизе смесь X и к-ты с т. пл. 116—117°, имеющей, вероятно, строение  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})=\text{CHCOSHCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ . При каталитич. восстановлении VIII дает 2-бензил-6-фенилгександиол-2,4-овую к-ту, т. пл. 68°; лактон, т. пл. 60°. Конденсацией экв. кол-в I с III в водно-спирт. щел. среде, при ~20° получена V, т. пл. 208°. Нагреванием V со щелочью и последующим подкислением получена 5-( $n$ -анизил)-6-фенилциклогексен-1 (или 6)-он-3-карбоновая-1 к-та (XI), т. пл. 122°. При действии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (~20) на V также образуется XI, а при нагревании с HCl (к-той) +  $\text{CH}_3\text{COOH}$  V превращается в изомер XI, т. пл. 178°. При каталитич. восстановлении V дает 5-( $n$ -анизил)-6-фенилциклогександиол-1,3-карбоновую-1 к-ту (*транс*-XII), т. пл. 192°; диацетат, т. пл. 164°. Одновременно было выделено небольшое кол-во лактона с т. пл. 170°, являющегося, вероятно, производным *цис*-XII. Под действием щелочи IX, т. пл. 112°, распадается на I и VII. В  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (1:2) IX превращается в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}(\text{COOH})-\text{CH}_2\text{COSHCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$  (XIII), т. пл. 123—124°, и лактон (XIV), имеющий, вероятно, строение 2-бензил-4-( $\gamma$ -анизилпропилиден)-бутен-2-олида и дающий при омылении к-ту (XV) с т. пл. 113°, которая является, вероятно, геометрич. изомером XIII. При действии HCl (к-ты) +  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (100°) IX превращается в XIII и XV. При каталитич. восстановлении IX дает 2-бензил-6-фенилгександиол-2,4-овую к-ту; лактон, т. пл. 106°.

П. Аронович  
 7998. Исследование перегруппировки Фриса. Часть XIII. Перегруппировка Фриса ацильных производных метилового эфира 2,6-диоксибензойной кислоты (метил- $\gamma$ -резорцилата) и 3,5-диоксибензойной кислоты ( $\alpha$ -резорциловой кислоты). Сеталвад, Амий, Шах (Studies in Fries migration. Part XIII. Fries rearrangement of acylesters of methyl 2,6-dihydroxybenzoate (methyl  $\gamma$ -resorcylate) and 3,5-dihydroxybenzoic acid ( $\alpha$ -resorcylate) acid). Setalvad J. I., Amin G. C., Shah N. M.), J. Indian Chem. Soc., 1956, 33, № 4, 249—252 (англ.)

В продолжение прежних работ (Shah, J. Indian Chem. Soc., 1952, 29, 351) изучена перегруппировка Фриса метиловых эфиров 2,6-диакетоксибензойной (I) и 2,6-дигидроксибензойной к-т (II). I (1 г) в отличие от 2,4-изомера (см. ссылку выше) при нагревании 1 час до 110° с  $\text{AlCl}_3$  (1,8 г) изомеризуется в метиловый эфир 2,6-диокси-3-ацетилбензойной к-ты (III), т. пл. 136—137° (из разб. сл.); семикарбазон, т. пл. 272—273° (разл., из разб.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Строение III установлено образованием при щел. гидролизе соответствующей к-ты (IV). декарбоксилирование которой (кипение с разб. HCl) дает резанетоефенон, т. пл. 142—143° (из воды). При нагревании >150° образуется только IV. Перегруппировкой II (1,8 г) при 120—130° (1 час) с  $\text{AlCl}_3$  (2,5 г) получен 0,8 г 2,6-диокси-3-бензоилбензойной к-ты (V), т. пл. 185° (из разб. сл.). Нагревая (~20°, 24 часа) 1,8 г II с 2,5 г  $\text{AlCl}_3$  в 15 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , после отгонки с паром  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  экстрагируют остаток 5%-ным NaOH, подкисляют щел. р-р, осадок

обрабатывают 5%-ным  $\text{NaHCO}_3$ , в остатке метиловый эфир V (VI), т. пл. 121° (из разб. сп.); подкислением бикарбонатного р-ра получают VI, образующаяся также при гидролизе V. Без р-рителя образуется только VI. Строение VI доказано декарбоксилированием (кипячение 15—18 час. с разб.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + несколько капель  $\text{HCl}$ ) с образованием 4-бензоилрезорцина, т. пл. 144—145°. Провести перегруппировку Фриса 3,5-диацетоксибензойной к-ты (VII) в различных условиях не удалось, образуется лишь 3,5-( $\text{HO}$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$ . Также безуспешны были попытки провести ацетилирование метилового эфира VII по Фриделю—Крафцу. I, т. пл. 73—74° (из разб. сп.), получен из ( $\text{HO}$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOCH}_3$  (VIII) нагреванием 3—4 часа на водяной бане с ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ) $_2\text{O}$  +  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . VIII, т. пл. 68—69° (из разб. сп.), получен по ранее описанному методу (Kelkar, Limaye, J. Indian Chem. Soc. 1935, 12, 788). VII, т. пл. 156—157° (из разб.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) получена ацетилированием ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ) $_2\text{O}$  + пиридин) 3,5-диоксибензойной к-ты. II, т. пл. 83°, получена по Шоттену — Бауману из 2,6-( $\text{HO}$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOCH}_3$ . Часть XII см. РЖХим, 1955, 42977.

А. Кизилова

**7999. Получение 2,3,6-триоксбензойной кислоты и ее метилового эфира. Крейхунас, Мошер** (The preparation of 2, 3, 6-trihydroxybenzoic acid and its methyl ester. Kreichunas A., Mosher Robert E., J. Organ. Chem. 1956, 21, № 5, 589—590 (англ.))

Получена 2,3,6-( $\text{HO}$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$  (I) деметилированием 2,3,6-( $\text{CH}_3\text{O}$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_2\text{COOH}$  (II) действием безвод.  $\text{AlCl}_3$  в смеси  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ . II была получена по ранее описанному методу (Gilman, Thirtle, J. Amer. Chem. Soc., 1944, 66, 858) с применением  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  (вместо  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ ), выход 77%, т. пл. 148—149,5° (из дихлорэтана). К 42,3 г II, 200 г  $\text{C}_6\text{H}_6$  и 315 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  при сильном размешивании прибавляют 112 г возогнанного  $\text{AlCl}_3$ , за 15 мин. нагревают до кипения, кипятят 45 мин, охлаждают под аргоном, выливают на 1 кг льда, после подкисления  $\text{HCl}$  водн. слоя из осадка и путем извлечения маточного р-ра эфиром получают I (желтая форма), выход 56,4%, т. пл. 188,5—190° (разл. из  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ). Через несколько месяцев стояния или при нагревании желтая форма переходит в бесцветную, УФ-спектры обеих форм идентичны. Метиловый эфир I получен по описанному методу (Saraiya, Shah, Proc. Indian Acad. Sci., 1950, 31A, 187) из 8,3 г I, 1,5 г  $\text{NaHCO}_3$ , 7,6 г ( $\text{CH}_3\text{O}$ ) $_2\text{SO}_4$  в 120 мл ацетона (кипячение, 5 час.), выход 3 г, т. пл. 139—140,5° (из бzl. и гептана).

В. Скородумов

**8000. Синтетический эстроген мезо- $\alpha$ , $\beta$ -ди-( $n$ -оксифенил)-янтарная кислота и ее производные. Номура** (合成發情物質meso- $\alpha$ , $\beta$ -ジ (p-オキシフェニル). コハク酸およびその誘導體の合成. 野村睦次郎), 日本化學雜誌, Нихон катэку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 6, 704—706 (япон.)

Для синтеза  $\alpha$ , $\beta$ -ди-( $n$ -оксифенил)-сукцинонитрила (I) использован метод, примененный ранее для получения  $\alpha$ , $\beta$ -дифенилсукцинонитрила (Lapworth A., McBae A. J., J. Chem. Soc., 1922, 121, 1699). I омылен до  $\alpha$ , $\beta$ -ди-( $n$ -оксифенил)-янтарной к-ты (II), т. пл. 307,5—308°; более низкая т-ра плавления (~230°), приведенная для II ранее (Hoch J., C. g. Acad. sci., 1940, 231, 625), объясняется тем, что ранее имели дело с гидратом или сольватом II.  $n$ , $n'$ -Диметоксид- $\alpha$ -цианстильбен (III) получен с выходом 91% конденсацией  $n$ -метоксид- $\alpha$ -циантолуола с анисовым альдегидом (см. Niederl J. B. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1941, 64, 885). К кипящему р-ру 10 г III в 100 мл спирта добавляют по каплям 10 г KCN в 60 мл 50%-ного спирта, кипятят 2 часа, добавляют р-р 6 г  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  в 10 мл воды, кипятят 4 часа, получают 7 г  $\alpha$ , $\beta$ -ди-( $n$ -метоксифенил)-сукцино-

нитрила (IV), т. пл. 240—241° (из лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). 2 г IV нагревают с 9 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$  при 200° 6 час., добавляют воды, осадок растворяют в ацетоне, обесцвечивают, к фильтрату добавляют немного  $\text{C}_6\text{H}_6$ , получают 1,5 г I, т. пл. 276° (из сп.). 2 г I кипятят с 30 мл 48%-ной  $\text{HBr}$  и 140 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в атмосфере  $\text{CO}_2$  30 час., получают 0,4 г II. Л. Яновская

**8001. Непосредственное определение продуктов мононитрования корицевого альдегида. Дейви, Гулат** (The proximate analysis of cinnamic aldehyde mononitration products. Davey W., Gwalt J. R., J. Appl. Chem., 1956, 6, № 4, 142—145 (англ.))

Рассматривается приложимость ранее известных методов определения продуктов нитрования  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHO}$  (I) к определению смесей, содержащих: I,  $o$ - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCHO}$  (II),  $m$ - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCHO}$  (III),  $n$ - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCHO}$  (IV),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  (V),  $o$ - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$  (VI),  $m$ - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$  (VII),  $n$ - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$  (VIII), а также диацетаты (ДА) бензальдегида, монопнитробензилденон и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH}$  (IX). Предлагается комбинированный метод определения указанных соединений в их смесях. Для омыления ДА образец кипятят со взвесью  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , избыток последней титруют ацидиметрически, определяя содержание органич. к-т (индикатор — нейтр. красный + метиленовый голубой, слепой опыт). Добавляют немного избыточной щелочи, альдегиды экстрагируют эфиром, экстракт высушивают и р-ритель отгоняют. Водн. щел. р-р подкисляют  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , разбавляют водой и отгоняют с паром V, IX и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; V определяют по Молеру (РЖХим, 1955, 11955), а IX с применением  $\text{KMnO}_4$ . Остаток от перегонки экстрагируют эфиром, экстракт выпаривают досуха и в аликвотных долях остатка (АДО) определяют: а) общее кол-во к-т (титрование по фенолфталеину), б) отношение VI—VIII к  $\text{NO}_2$ -IX (окислением 0,1 н.  $\text{KMnO}_4$  в 20%-ном  $\text{MgSO}_4$  и титрованием избытка  $\text{KMnO}_4$  0,1 н. ( $\text{COOH}$ ) $_2$ ), в) кол-во VI—VIII после окисления  $\text{KMnO}_4$  (р-цией Молера). В АДО определяют альдегиды: а) к р-ру в спирте прибавляют  $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$  и свободную к-ту титруют щелочью по бромфеноловому синему; б) окисляют  $\text{KMnO}_4$  в 20%-ном  $\text{MgSO}_4$  и титруют избыток  $\text{KMnO}_4$  посредством ( $\text{COOH}$ ) $_2$ ; в) окисляют  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NO}_2$ -V определяют по Молеру. Метод проведен на искусств. смесях: 1) I, II, III и IV; 2) I, II, V и VII; 3) I и II. Точность метода  $\pm 5\%$ , для отдельных в-в  $\leq 1\%$ . В. Скородумов

**8002. Новая перегруппировка о-нитрофенилуксусной кислоты. Уокер** (A novel rearrangement of o-nitrophenylacetic acids. Walker Gordon N., J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 12, 6698—6699 (англ.))

При действии ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ) $_2\text{O}$  на 2- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$  (I) выделяется  $\text{CO}_2$  и образуется 4-кето-2-метил-3,1,4-бензоксазин(II), который при обработке водой дает 2-ацетиламинобензойную к-ту, а при гидрировании 2-ацетиламинобензилловый спирт (III). Из 2-нитро-4,5-диметоксифенилуксусной к-ты (IV) тем же путем получают 6,7-диметоксид-4-кето-2-метил-3,1,4-бензоксазин (V), который с водой дает 2-ацетиламино-4,5-диметоксифенилуксусную к-ту (VI), а с  $\text{NH}_3$ —2-метил-6,7-диметоксифенилазлон-4 (VII). Миграция кислорода (I в II и IV в V) происходит через стадию промежуточного циклич. соединения 4-нитрофенилуксусная к-та при кипячении с ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ) $_2\text{O}$  дает только ангидрид, т. пл. 141—143° (из этилацетата). Этиловый эфир I, нитрил I и 2-нитротолуол в р-цию не вступают. Кипятят 43,8 г I и 300 мл ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ) $_2\text{O}$  2 часа 40 мин, получают II, выход 49%, т. пл. 80—81° (из эф). Из 30,2 г IV аналогично после кипячения 2 часа получают V, выход 52%, т. пл. 185—186,5° (из этилацетата). Нагревают V с водой при 100° 1,5 часа, получают VI, т. пл. 223,5—224,5, (разл. из  $\text{CH}_3\text{OH}$  + этилацетат). 0,2 г V нагревают с 20 мл конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$  при 100° 0,5 часа, получают VII, т. пл. 297—300° (разл.;

из этилацетата). Гидрируют 2,8 г II в 150 мл этилацетата над 2 г 10%-ного Pd/C 1 час при 80°, 2,8 ат, получают 2,8 г III, т. пл. 114—115° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), О-ацетат, т. пл. 91—93° (из эф.). Приведены ИК-спектры полученных соединений.

Н. Швецов  
8003. Получение и свойства вератриллипроиноградной (3, 4-диметоксibenзилпроиноградной) кислоты. Кордье, Ату (*Préparation et propriétés de l'acide vératrylpyruvique (diméthoxy-3,4 benzylpyruvique)*). Cordier Paul, Nathout William, C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 25, 2956—2958 (франц.).

Описано получение вератриллипроиноградной к-ты (I); вератриллипроиноградную к-ту (II) восстанавливают  $\text{KBH}_4$  в течение 24 час. в р-ре  $\text{NaHCO}_3$ , причем образуется В-содержащий комплекс, т. разл. 175—180, выделяющийся при подкислении р-ра разб.  $\text{HCl}$ , комплекс разлагают, выливая р-р в конц.  $\text{HCl}$ , быстро встряхивают с эфиром для удаления II, полученную вератриллипроиновую к-ту (III), выход 60%, т. пл. 61° (дигидрат; из воды или водн. сп.), легко осмоляющуюся на свету при доступе воздуха, изомеризуют при 100° 5%-ным р-ром  $\text{NaOH}$ , подкисляют и извлекают  $\text{C}_6\text{H}_6$ , I, выход 80%, т. пл. 93° (моногоидрат; из воды); семикарбазон, т. пл. 139°. При взаимодействии 2 часа при 100° с п.  $\text{HCl}$  III превращается в вератриллипроиновою к-ту, выход 60—65%, т. пл. 155° (из сп.), семикарбазон, т. пл. 202°. I конденсируется в спирт. среде в присутствии  $\text{KOH}$  с ацетоном, причем получается 3, 4, 1-( $\text{CH}_3\text{O}$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COCH}_3$  (IV), т. пл. 106°, семикарбазон, т. пл. 187—188°, разлагающаяся в шел. среде на исходные компоненты и восстанавливающаяся  $\text{KBH}_4$  в лактон 3, 4, 1-( $\text{CH}_3\text{O}$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3$ -

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ , т. пл. 120°; при нагревании (1 час, 100°) с  $\text{HCl}$  (к-той) в ацетоне IV превращается в смесь непредельных к-т 3, 4, 1-( $\text{CH}_3\text{O}$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH}) = \text{CHCOCH}_3$ , т. пл. 120°, и 3, 4, 1-( $\text{CH}_3\text{O}$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COCH}_3$ , т. пл. 132°. I конденсируется также в спирт. среде в присутствии  $\text{KOH}$  с ацетофеноном, образуя кетокислоту 3, 4, 1-( $\text{CH}_3\text{O}$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$ , т. пл. 152—153°, семикарбазон, т. пл. 198°, восстанавливающуюся в оксикислоту, выделенную в виде лактона 3, 4, 1-( $\text{CH}_3\text{O}$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3$ -

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2$ , т. пл. 92°.

Д. Витковский  
8004. Избирательное гидрирование ацетилацетанилида и его метильных производных боргидридом калия. Пастур, Марешаль (*Hydrogenation sélective de l'acétyle acétanilide et de ses dérivés méthylés par l'hydroborure de potassium*). Pastour Paul, Maréchal Ernest, C. r. Acad. sci., 1956, 243, № 2, 166—168 (франц.).

Восстановление ацетилацетанилида (I), о-, м- или п- (IIa, б, в) ацетилацетотолулидов  $\text{KBH}_4$  приводит к образованию с хорошими выходами соответствующих 3-оксипроизводных: 3-оксипроизводных-1 (III) или 3-оксипроизводных-2 (IVa, б, в). Смесь 0,1 моля I или II, 0,11 моля  $\text{KBH}_4$ , 0,11 моля  $\text{LiCl}$  и 0,2 л тетрагидрофурана кипятят 3—5 час., разлагают  $\text{KBH}_4$  водой, оставляют на ~16 час., фильтруют, р-р концентрируют до 0,25 объема и получают (указаны выход в %, т. пл. в °C и т. пл. в °C гидрата и фенилуретана): III, 64, 119 (из бэл.), 112—113 (из воды), 130 (из бэл.); IVa, 71, 91, —, 160; IVb, 68, 106, —, 159; IVv, 61, 139, —, 170. Ацетанилид в этих условиях (при кипячении 8 час.) не восстанавливается. Д. Витковский

8005. Получение ариловых эфиров  $\alpha$ -аминосалициловой кислоты. Фудзикава, Накадзима, Хитоса, Фудзиси (*p-Aminosalicylsäure der Arylester der Synthese zu*). 藤川福二郎, 中島邦夫, 長有平, 藤井博), 薬学雑誌, Якутаку дзасси, J. Pharmas.

Soc. Japan, 1954, 74, № 11, 1155—1156 (япон.; реангл.).

К 6 г 2-НО-4- $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3\text{H}$ , 6 г  $\text{RON}$  и 6 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  в 100 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  прибавляют по каплям 6,8 г  $\text{SOCl}_2$  в 10 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , нагревают на водяной бане, встряхивают последовательно с 10%-ным  $\text{NaHCO}_3$  и 10%-ным  $\text{KOH}$ , нейтрализуют 20%-ной  $\text{HCl}$ , подщелачивают  $\text{NaHCO}_3$ , извлекают эфиром, получают 2-НО-4- $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOR}$  (приведены R и т. пл. в °C (из бэл. + лигр.)):  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 145; 2- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , 95; 3- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , 136; 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , 121; 2- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ , 139; 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ , 147; 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4$ , 164,5; 4-Br-2- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3$ , 168; 2-Br- $\text{C}_6\text{H}_4$ , 131.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 20, 14682. K. Kitsuta

8006. Цианетилирование ароматических аминов. Пьетра (Cianetilazione di amine aromatiche. Pietra Silvio), Gazz. chim. ital, 1956, 86, № 1-3, 70—76 (итал.).

о-, м- и п-Нитроанилины (I, II, III), 2-нитро-4-метиланилин (IV), 1-нитро-2-аминонафталин (V), 2,4-динитроанилин (VI), о-хлоранилин (VII), 2,5-дихлоранилин (VIII) и дифениламин (IX) цианетилируются по N-атому при действии  $\text{CH}_2 = \text{NCHN}$  (X) в присутствии холлина (XI). Во всех случаях, кроме III, образуются моноцианетильные производные (Ia, IIa, IVa—IXa); из III получено дицианетильное производное (IIIa). Строение полученных соединений доказано ацетилированием Ia и цианетилированием N-ацетил-о-нитроанилина. VIIa—IXa омылены в к-ты (VIIb—IXb). К I и X (по 0,1 моля) и 13 мл диоксана добавляют 5 капель 50%-ного водн. р-ра XI (<50°), получают Ia, выход 70%, т. пл. 110—111° (из сп.); ацетильное производное (( $\text{CH}_3\text{CO}$ ) $_2\text{O}$  и  $\text{ZnCl}_2$ ), т. пл. 100°. Аналогично получены (даны в-во, т-ра р-ции в °C, время р-ции в час., выход в %, т. пл. в °C (из сп.)): IIa, 50, 0,25; 20, 135,5; IIIa, 50, 0,25, 78, 160—161; IVa, 50, 0,25, 68, 95—95,5; Va, 50, 0,25, 60, 134; VIa, нагревание, 2, 78, 134—135; VIIb, ~20, 24, 15, 134 (из воды); VIIIb, ~20, 24, 55, 115; IXb, ~20, 24, 19, 112—113.

Л. Яновская

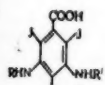
8007. Исследование  $\omega$ -циклических жирных кислот. III. Синтез некоторых оксипроан- и оксинарильных кислот. Фудзита, Хироэ, Колянаги, Йосисиро (オメガ環状脂肪酸の合成研究. 第3報. Synthesis of some Hydroxyaroyl- and Hydroxyaryllfatty Acids. 藤田雄, 廣瀬良男, 小柳尚行, 吉廣由緒), 薬学雑誌, Якутаку дзасси, J. Pharmas. Soc. Japan, 1956, 76, № 1, 37—40 (япон.; реангл.).

Синтезированы о- $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$  (I), п- $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$  (II), п-(п- $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ )  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$  (III),  $\omega$ -диокс- и оксиметоксифенилкаприновые к-ты. Полученные в-ва обладают противотуберкулезной активностью. I и п- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$  гидрируют в 50 мл безводн.  $\text{CH}_3\text{OH}$  над 0,1 г  $\text{PtO}_2$ , получают I, т. пл. 33° (из эф.). Аналогично получают II, т. пл. 124—126°. 0,01 моля (4- $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ ) и 0,01 моля  $\text{Br}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$  нагревают в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  30 час. при 140°, получают III, т. пл. 143° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). 2,5 г резорцина, 60 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , 3 г  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCO}(\text{CH}_2)_9\text{COCl}$  (из 5 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCO}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$  и  $\text{SOCl}_2$ ) кипятят 6 час., получают этиловый эфир  $\omega$ -(2,4-диоксibenзоил)-пеларгоновой к-ты (IV—к-та), выход 40—50%, т. кип. 233—234°/0,5 мм, 220—225°/0,3 мм, т. пл. 47° (из бэл.), IV, т. пл. 121,5—122,5° (из эф.). Аналогично получают этиловый эфир  $\omega$ -(2,5-диоксibenзоил)-пеларгоновой к-ты, выход 40%, т. кип. 210°/0,5 мм, т. пл. 45° (из петр. эф.), к-та, т. пл. 95—97° (из эф.); этиловый эфир  $\omega$ -(3-м-окс-4-оксibenзоил)-пеларгоновой к-ты, выход 20%, т. кип. 199—206°/0,5 мм, к-та, т. пл. 65—66° (из петр. эф.). Восстанавливают 10 г IV в 20 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ , 5 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 12 г амальгамированного Zn по Клемменсену, получают  $\omega$ -(2,4-диоксифенил)-каприновую к-ту, выход 80%, т. пл. 97° (из бэл.); этиловый эфир, т. кип. 210—





CONH-2,6-J<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>COOH (VI), не идентичную (по т-ре плавления и УФ-спектрам) с 3-CH<sub>3</sub>CONH-2,4-J<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>COOH (VIIa), а также превращением в I (X=H, R=CH<sub>3</sub>CO, R'=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO) (Ib), полученную также ацелированием I (X=C=H, R'=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO). 2н. KJCl<sub>2</sub> готовят добавлением JCl (1 моль) к KCl (1,6 моля) в 350 мл воды, доведением объема до 500 мл или постепенным прибавлением 0,66 моля KJ в 100 мл воды и 170 мл конц. HCl к смеси 0,33 моля KJO<sub>3</sub>, 40 г KCl, 5 мл конц. HCl и 80 мл воды (р-р доводят до 500 мл). При прибавлении 250 мл 2 н. KJCl<sub>2</sub> к 45 мл пиридина в 1 л воды получается C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sup>+</sup>JCl<sup>-</sup> выход 97,5%, т. пл. 135—136° (из бэл.). Р-р



1 моля м-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>COOH в конц. NH<sub>3</sub> восстанавливают пропуская H<sub>2</sub>S (75—80°), добавляют воду и конц. HCl, фильтрат нейтрализуют Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> до pH 3, получают 3-NH<sub>2</sub>-5-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>COOH (VII), выход 88%, т. пл. 211—213° (из воды), которую переводят в V тремя методами: А) к смеси 0,38 моля Na-соли VII в 750 мл воды, нагретой до 40°, добавляют 43 мл (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O, выход V (R=CH<sub>3</sub>) 93%, т. пл. 291—295°; Б) 0,5 моля VII в 1,25 л толуола сушат азеотропной отгонкой, добавляют 0,5 моля (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>COCl, кипятят 1,5 часа, выход V (R=(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>) 82%, т. пл. 223—224° (из CH<sub>3</sub>OH); В) сплавляют при 150° 0,55 моля VII и 110 г 70%-ной HOCH<sub>2</sub>COOH, выливают на лед, осадок растворяют в разб. NaOH из фильтрата разб. HCl, осаждают V (R=HOCH<sub>2</sub>), выход 77%, т. пл. 231—233°. Методами А и Б получены следующие V (даны метод, R, выход в %, т. пл. в °C): А, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 75, 242—243; C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>, 76, 243—245; В, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 84, 206—208; C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, 50, 184—186; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>, 82, 206—207; C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, 62, 170—171. Для получения II по методу А 0,41 моля V (R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) в 750 мл воды и достаточном кол-ве NH<sub>4</sub>OH гидрируют со скелетным Ni при 35 ат 2 часа, фильтрат подкисляют, выход II (R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) 73%, т. пл. 206—208° (из сп.). По методу Б к 0,42 моля V (R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) в 750 мл воды и 77 мл N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O прибавляют 12 г скелетного Ni в 6 порций, нагревают при ~100°, выход II (R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) 86%, т. пл. 230—231° (из сп.). Аналогично получены следующие II (указаны метод, R, выход в %, т. пл. в °C): А, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>, 75, 237—238, CH<sub>3</sub>OH, 85, 204—207; Б, CH<sub>3</sub>, 97, 222—224; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>, 67, 242—244; C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, 80, 203—204; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>, 61, 224—225; C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, 65, 183—185. I получены 6 методами: 1) к 0,2 моля II (R=CH<sub>3</sub>) в 1 л воды и 16 мл конц. HCl прибавляют за 20 мин. 210 мл 2 н. KJCl<sub>2</sub>, перемешивают еще 3 часа, отделяют Ia, выход 70%, т. пл. 215—218° (разл.), очищен через NH<sub>4</sub>-соль; 2) 0,222 моля Ia, 900 мл (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O и 2 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> нагревают 3 часа, выливают на 3 кг льда, выход I (X=H, R=R'=CH<sub>3</sub>CO) 60%, т. пл. 266—288° (очищена через Na-соль, из сп., затем через NH<sub>4</sub>-соль); р-цией 33 г Ia с (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO)<sub>2</sub>O в присутствии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> получают Ib, выход 42%, т. пл. 220—221° (разл.; из ацетона); 3) 0,042 моля I (X=H, R=CH<sub>3</sub>CO, R'=CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CO) в воде обрабатывают по частям 84 мл 1 н. NaOH, слегка нагревая под конц. подкислением фильтрата осаждают I (X=H, R=CH<sub>3</sub>CO, R'=HOCH<sub>2</sub>CO), выход 61%, т. пл. 223—225° (разл.; из разб. сп.); 4) к 0,5 моля II (R=CH<sub>3</sub>) в 2,5 л воды за 30 мин. прибавляют 550 мл 2 н. KJCl<sub>2</sub>, перемешивают 3 часа, нейтрализуют 155 мл 35%-ного NaOH, обрабатывают 250 мл 2 н. KJCl<sub>2</sub> за 30 мин, осадок сушат, нагревают до 90° с 400 мл насыщ. NH<sub>4</sub>Cl, добавляют NH<sub>4</sub>OH, фильтрат охлаждают, NH<sub>4</sub>-соль растворяют в 3 л горячей воды и конц. HCl, осаждают I (X=J, R=H, R'=CH<sub>3</sub>CO) (Ib), выход 65%, т. пл. 258—299° (разл.; из сп.); 5) 0,05 моля Ib и 70 мл (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCOCl нагревают 4 часа при ~100°, выход I (X=J, R=CH<sub>3</sub>CO, R'=изо-

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>CO) 46%, т. пл. >300° (разл.; из разб. сп.); 6) к 400 мл охлажд. (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O по возможности быстро прибавляют 610 мл 98%-ной HCOOH (<15°), без охлаждения вносят 0,1 моля IV, медленно нагревают до 50°, через 1 час (50—55°) разбавляют 250 мл теплой воды, через ~16 час. отделяют осадок, сушат, кипятят в 400 мл 70%-ного изо-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OH с достаточным кол-вом 5%-ного NaOH, охлаждением фильтрата выделяют Na-соль, которую разлагают разб. HCl, выход I (X=J, R=R'=CHO) 48%, т. пл. >300°. Этими методами синтезированы также следующие I (указаны метод, X, R, R', выход в %, т. пл. в °C (р-ритель)): 1, H, H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO, 41, 210—212 (очищ. через соль с (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH); H, H, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>CO, 40, 204—205 (очищ. аналогично); H, H, COCH<sub>2</sub>OH, 38, 225—227 (очищ. через NH<sub>4</sub>-соль); 2, H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO, CH<sub>3</sub>CO, 33, 241—242 (CHON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(ФА)); H, CH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>CO, CH<sub>3</sub>CO, 50, 238—239 (лед. CH<sub>3</sub>COOH); 4, J, H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO, 50, 236—237 (разб. сп.); J, H, HOCH<sub>2</sub>CO, 71, 263—264 (разб. сп.); 7, J, CH<sub>3</sub>CO, CH<sub>3</sub>CO, 40, 261—262 (разб. сп.); J, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO, CH<sub>3</sub>CO, 77, >300; J, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>CO, CH<sub>3</sub>CO, 65, >300; 5) J, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO, CH<sub>3</sub>CO, 47, 290—293 (разб. сп.); J, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CO, CH<sub>3</sub>CO, 40, >290 (разб. сп.); J, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>CO, CH<sub>3</sub>CO, 60, 276—278 (разб. сп.); J, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CO, CH<sub>3</sub>CO, 45, 291—292 (разб. сп.); J, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>CO, CH<sub>3</sub>CO, 79, 294—295 (разб. сп.); J, C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>CO, CH<sub>3</sub>CO, 60, 278—279 (разб. сп.); 3, J, COCH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>CO, 50, 249—251 (вода); 2, J, CH<sub>3</sub>CO, CH<sub>3</sub>CO (I r) 67, >300 (разб. ФА); J, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO, 59, >300 (разб. ФА); J, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>CO, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>CO, 33, >300 (сп.); J, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO, 33, >300 (разб. CH<sub>3</sub>OH); J, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CO, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CO, 45, >300 (разб. CH<sub>3</sub>OH); 7, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>CO, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>CO, 35, >300 (разб. CH<sub>3</sub>OH). 1 моль м-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>COOH в 1,4 л воды и 168 мл конц. HCl гидрируют 30 мин. с 30 г 10%-ного Pd/C при 100 ат, к фильтрату, содержащему III, добавляют 12 л воды и 1,6 л 2 н. KJCl<sub>2</sub>, перемешивают 30 мин., получают IV, выход 89%, т. пл. 154—158° (разл.; очищена через NH<sub>4</sub>-соль), 0,132 моля 3-NH<sub>2</sub>-6-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>COOH и 0,29 моля C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sup>+</sup>JCl<sup>-</sup> в 1 л воды перемешивают 6 час. при ~20° и затем 6 час. при 1~100°, охлаждают, добавляют избыток NH<sub>4</sub>OH, фильтрат при ~100° подкисляют разб. HCl, осадок 3-амино-2,4-дигидро-6-нитробензойной к-ты (выход 79%) ацилируют 125 мл (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O с 10 каплями H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (100°/30 мин.), получают 3-ацетиамидо-2,4-дигидро-6-нитробензойную к-ту, выход 88%, т. пл. 266—267° (разл.); 0,02 моля последней в 50 мл воды и 8 мл конц. NH<sub>3</sub> восстанавливают 15 г Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (15—20°), получают 3-ацетиамидо-6-амино-2,4-дигидро-6-нитробензойную к-ту (VIII) (очищают через NH<sub>4</sub>-соль), выход 5,2 г, т. пл. 239—240° (разл.). 0,067 моля VIII в 100 мл воды и 50 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> диазотируют 5 г NaNO<sub>2</sub> в 20 мл воды и дезаминируют 100 мл 50%-ной H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> (0°, 10 час.), выход неочищ. VIa, 21 г, т. пл. 264° (разл., очищают через NH<sub>4</sub>-соль, затем из CH<sub>3</sub>COOH и изо-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OH). 0,1 моля Ia дезаминируют аналогично VIII (диазотирование в HCl (к-те)), получают 27 г неочищ. VI, т. пл. 256° (разл.). Лучшим контрастным в-вом при урографии оказалась Ig (Na-соль, LD<sub>50</sub> на мышах 13,4 г/кг).

В. Загоревский  
8010. Влияние пространственных факторов на свойства красителей, содержащих ядро бифенила IV. Исследование моноазокрасителей, содержащих ядро бифенила. Красовицкий Б. М., Серова Т. А., Укр. хим. ж., 1956, 22, № 1, 70—75. Исследованы моноазокрасители, диазосоставляющие которых содержат замещ. и незамещ. ядра бензола и дифенила, n-XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N=NR (I) и 4-(n-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)N=NR (II); (R-остаток Ам-кислоты). Сравнение I (X=H) и II показывает, что сама фенильная группа вызывает заметное bathochrome смещение. Заместители X при введении в II меньше сказываются на окраске, чем при введении в I; наиболее сильно влияет на окраску ами-

ногруппа. I обладают ничтожной субстантивностью; замещ. II мало, но более субстантивны, чем I. Приведены максимумы поглощения в воде и в 0,1 н. КОН и субстантивность I и II при X равном H, CH<sub>3</sub>, Br, CH<sub>3</sub>O, CH<sub>3</sub>S, NO<sub>2</sub>. К р-ру Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (из 52 г Na<sub>2</sub>S · 9H<sub>2</sub>O и 6,8 г S в 40 мл кипящей воды) прибавляют 8 г NaOH в 20 мл воды, охлаждают и при 0° за 30 мин. приливают р-р аминодиазодифенилхлорида (из 36,8 г бензидина), по окончании выделения N<sub>2</sub> отделяют 26,5 г ди-(4-аминодифенил)-дисульфида, т. пл. 90—100°. К р-ру 10 г этого дисульфида в 80 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH при кипении постепенно приливают 10 мл CH<sub>3</sub>COCl и кипятят еще 5 час., при охлаждении выделяется 3 г ди-(4-ацетаминодифенил)-дисульфида (III), т. пл. 256—257°. К кипящему р-ру 1,68 г III в 50 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH прибавляют 2 г Zn-пыли и кипятят 5 час., из фильтрата выделен 4-ацетаминно-4'-меркаптодифенил (IV) и обработан на холоду разб. HCl, выход 47%, т. пл. 272°. К 0,7 г IV в 10 мл пиридина прибавляют 0,7 г CH<sub>3</sub>J, разбавлением водой выделяют 4-ацетаминно-4'-метилмеркаптодифенил (V), выход 100%, т. кип. 201—203°. Нагреванием 0,7 г V, 30 мл спирта и 15 мл конц. HCl 4 часа получен хлоридат 4-амино-4'-метилмеркаптодифенила, выход 59%, т. пл. 258°. Р-р 9,75 г 4-аминоацетанилида в 18,5 мл конц. HCl и 100 мл воды диазотируют, прибавляют при перемешивании при 2—5° к щел. р-ру Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (из 17,3 г Na<sub>2</sub>S · 9H<sub>2</sub>O, 2,25 г S, 6,5 мл 40%-ного р-ра NaOH и 40 мл воды), перемешивают еще 15 мин., подкислением фильтрата HCl (к-той) выделяют дитиоацетанилид, выход 79%, т. пл. 182°. Сообщение III, см. РЖХим, 1957, 866. В. Уфимцев

8011. Перегруппировка нитроалкилсульфамидов под действием целоч. Кирмзе, Хорнер (Zur Umlagerung von Nitrosoalkylsulfonamiden durch Alkalien. Kirmse Wolfgang, Horner Leopold, Chem. Ber., 1956, 89, № 7, 1674—1680 (нем.)

RN(NO)CH<sub>2</sub>R'(I) (R здесь и далее = —CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>) — с активной CH<sub>2</sub>-группой в α-положении перегруппировываются под действием целоч. с перемещением NO-группы в амидоксиму RNHC(=NOH)R' (II). Строение II установлено на примере II (R' = COOCH<sub>3</sub>) (IIa) путем кислотного гидролиза с образованием RNH<sub>2</sub>, (COOH)<sub>2</sub> и NH<sub>2</sub>OH, а также р-цией с CH<sub>3</sub>N<sub>2</sub> с образованием RN(CH<sub>3</sub>)C(=NOCH<sub>3</sub>)COOCH<sub>3</sub> (III). Кинетич. измерениями установлено, что перегруппировка I (R' = COOCH<sub>3</sub>) (Ia) в IIa является р-цией первого порядка, для которой предложен следующий механизм: Ia + HO<sup>-</sup> → RN(NO)CHCOOCH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O → RNN(O<sup>-</sup>)CHCOOCH<sub>3</sub> → RN-CH(NO)COOCH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O → IIa + HO<sup>-</sup>. В случае I (R' = COONa), не обладающего активной CH<sub>2</sub>-группой, наблюдается подобно I (R' = H) (РЖХим, 1956, 19131, 19132), отщепление сульфонильного остатка и образование соли диазоуксусной к-ты. I (R' = COOCH<sub>3</sub>) (Ib) реагирует подобно Ia. Из I [R' = COOCH<sub>3</sub>] (Ib), R' = CN (Ic) и R' = CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Id) образуются соответствующие II с меньшим выходом, чем из Ia и Ib вследствие протекания побочных р-ций. Из I (R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) аналогично I (R' = H) образуется диазосоединение. В случае I (R' = CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>) (Iж) перегруппировка не происходит; наблюдается образование диазосоединений или же денитрозирование. Из 7,2 г RNHC<sub>2</sub>COOH (IV), 50 мл CH<sub>3</sub>OH и 3 капли конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 час) получен RNHC<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub> (V), выход 89%, т. пл. 95° (из петр. эф.). К р-ру 6,6 г V в 50 мл 90%-ной CH<sub>3</sub>COOH при ~0° прибавляют 2,5 г NaNO<sub>2</sub> в 5 мл воды, через 1 час разбавляют 200 мл воды и получают Ia, выход 74%, т. пл. 114° (разл.; из CH<sub>3</sub>OH). К 10 ммоль Ia в 20 мл CH<sub>3</sub>OH прибавляют 12 ммоль КОН и CH<sub>3</sub>OH или CH<sub>3</sub>ONa, через 15 мин. отгоняют в вакууме CH<sub>3</sub>OH, остаток растворяют в во-

де, подкисляют 2 н. CH<sub>3</sub>COOH и получают IIa, выход 71%, т. пл. 152° (из воды). 2 г IIa кипятят с 20 мл HCl (1:1), упаривают в вакууме досуха и выделяют RNH<sub>2</sub>, выход 86%, (COOH)<sub>2</sub>, выход 85%, и NH<sub>2</sub>OH, выход 87,5%. IIa в эфирном р-ре реагирует с избытком CH<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, и с колич. выходом дает III, т. пл. 148—149° (разл.; из сн. и CH<sub>3</sub>OH). При омылении 0,59 г III 15 мл 2 н. NaOH получают RNHC<sub>2</sub>, выход 70%. Ib, т. пл. 75° (из CH<sub>3</sub>OH), синтезирован аналогично Ia, после перегруппировки в спирт. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa получен IIб, т. пл. 148° (из воды). К 8 г AlCl<sub>3</sub> в 30 мл в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> прибавляют за 30 мин. р-р RNHC<sub>2</sub>COCl (VI) (из 10 г IV и 10 г SOCl<sub>2</sub>) в 20 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, нагревают до 80° и по окончании выделения HCl еще 1 час, после обычной обработки получен RNHC<sub>2</sub>COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, выход 70%, т. пл. 116° (из CH<sub>3</sub>OH); оксим, т. пл. 137—138° (разл.; из CH<sub>3</sub>OH); Ib, т. пл. 111—112° (разл.; из CH<sub>3</sub>OH). Смешивают р-ры 5 ммоль Ib в 30 мл CH<sub>3</sub>OH и 6 мл 0,1 н. КОН в CH<sub>3</sub>OH, через 15 мин. добавляют 10 мл 2 н. CH<sub>3</sub>COOH, получено 0,28 г в-ва C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>, т. пл. 241—242° (разл.; из ксилола); фильтрат упаривают в вакууме до 5 мл и получают 0,88 г IIв, т. пл. 150—151° (разл.; из толуола); динитрофенилгидразон, т. пл. 270° (разл.). К смеси 50 г NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN · H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 80 г RCl и 100 мл воды при 50—60° прибавляют 35 г NaOH в 150 мл воды и получают 55 г RNHC<sub>2</sub>CN (VII), т. пл. 135—137° (из воды). В р-р 6,3 г VII в 100 мл CH<sub>3</sub>COOH и 50 мл (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O при ~0° пропускают ток N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> до зеленой окраски р-ра, через 1 час прибавляют 800 мл воды и получают 5,2 г Ig, т. пл. 96—98° (разл.; из CH<sub>3</sub>OH). Смешивают 10 ммоль Ig, 20 мл CH<sub>3</sub>OH и 12 мл 0,1 н. КОН в CH<sub>3</sub>OH, через 15 мин. прибавляют 10 мл 2 н. CH<sub>3</sub>COOH, упаривают до 10 мл, в осадке 33% VII, в фильтрате — IIг, выход 59%, т. пл. 170—171° (из воды). Из VI и 2 ммоль водн. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH синтезирован RNHC<sub>2</sub>CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (VIII), выход 75—80%, т. пл. 145—146° (из CH<sub>3</sub>OH), из которого действием NaNO<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>COOH получен Id, т. пл. 114—115° (разл.; из CH<sub>3</sub>OH). При действии 6 ммоль КОН в CH<sub>3</sub>OH на 5 ммоль Id выделено 38% VIII и 36% Id, т. пл. 147° (разл.; из воды). I (R' = COOH), т. пл. 150° (разл.; из CH<sub>3</sub>OH), растворяют в водн. NaOH, при подкислении выделяется N<sub>2</sub> (85—90%). Смесь 17,1 г RNH<sub>2</sub>, 11 г ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH, 8 г NaOH и 50 мл воды кипятят 4 часа, получен RNHC<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH (IX), выход 40%, т. пл. 115—117° (из воды). Смесь 17,1 г RNH<sub>2</sub>, 14 мл CH<sub>2</sub>=CHCN, 30 мл тетрагидрофурана, 2 г КОН и 2 мл воды кипятят 1 час, отгоняют р-рители в вакууме, остаток растирают с 2 н. NaOH и получают бис-(β-цианэтил)-толуолсульфамид, выход 67%, т. пл. 106° (из CH<sub>3</sub>OH). Смесь 14,6 г амида, 20 г NaOH и 100 мл воды кипятят 1 час и получают при подкислении IX, выход 96%, т. пл. 119—121°; метиловый эфир, т. пл. 44° (из CH<sub>3</sub>OH); Iж, т. пл. 38° (из водн. CH<sub>3</sub>OH). Смесь 1 г Iж, 10 мл CH<sub>3</sub>OH и 5 мл 10 н. КОН в CH<sub>3</sub>OH при 0° при подкислении выделяет N<sub>2</sub> (86%). Смесь 7 ммоль Iж, 20 мл CH<sub>3</sub>OH и 2 мл 0,1 н. КОН в CH<sub>3</sub>OH через 5 час. (0°) подкисляют 5 мл 2н. HCl, упаривают, растворяют в эфире, экстрагируют 2 н. NaOH IX, выход 71%.

Ю. Волькенштейн

8012. Новые реакции сульфаниламида и новые N-замещенные сульфаниламиды. Сообщение III. N'-гетероариллирование четвертичнозамещенными пиридинами. Клётцер, Бретшнейдер (Neue Reaktionen am Sulfanilamid und neue N-substituierte Sulfanilamide. III. Mitteilung: N'-Heteroarylierungen mit quartärsubstituierten Pyrimidinen. Klötzer W., Bretschneider H.), Monatsh. Chem., 1956, 87, № 1, 136—143 (нем.)

В свете прежней работы (см. сообщение II, РЖХим, 1956, 71738) описывается избирательное введение пиридила в SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>-группу 4-аминобензолсульфамида



(I) р-цией Na-соли I (II) с солью четвертичного аммониевого основания строения:  $[(CH_3)_3NC = NC(R) = CHC(R) = N]^+ Cl^-$ , где R =  $CH_3$  или  $OCH_3$ . Получены:

2-сульфаниламида-4,6-диметилпиримидин (III), 4-сульфаниламида-2,6-диметилпиримидин (IV) и 4-сульфаниламида-2,6-диметоксипиримидин (V), который *in vitro* и *in vivo* является высокоактивным сульфамидом. Р-ции 2-хлор-4,6-диметилпиримидина (VI) с II, при сплавлении с ацетамидом (VII), и 4-хлор-2,6-диметоксипиримидина с I в присутствии  $CaCO_3$  и с Cu (бронза) не идут. При нагревании Na-соли *n*-толуолсульфамида с хлористым бензилтриметиламмонием (200–220°) образуется N<sub>(1)</sub>-бензил-*n*-толуолсульфамид. 9,7 г сухой II и 8 г VII нагревают при 160° почти до полного растворения II; при 80–90° прибавляют 3,7 г хлористого триметил-4,6-диметилпиримидил-2-аммония; после окончания выделения  $(CH_3)_3N$  (в конце подогрев до 100°) смесь растворяют в 40 мл воды, подкисляют и добавляют в избытке  $Na_2CO_3$ , при охлаждении выпадает 4 г I; из маточного р-ра после долгого охлаждения при pH 6 получают III, выход 71%, т. пл. 197° (из разб. сп.). Из 12 г VII, 14,5 г II и 5,5 г хлористого триметил-2,6-диметилпиримидил-4-аммония (VIII), в условиях получения III (отличие: прибавление VIII при 90–100°, отгонка 11 г VII в вакууме при т-ре бани 180°, растворение в 50 мл воды, регенерируется 7,8 г I, pH маточного р-ра 5) получают IV, выход 76%, т. пл. 245° (из разб. сп.). Как описано выше, к 145 г II и 145 г VII прибавляют при 80–90° 85,5 г хлористого триметил-2,6-диметоксипиримидил-4-аммония; отделяют 70 г I; маточный р-р доводят до pH 5–6, подогревают до 70° и при 40° отделяют кристаллы V, выход 62%, т. пл. 201–203° (из разб. сп.), N<sub>(4)</sub>-ацетилсульфаниламид (IX), т. пл. 220–223°; IX при омылении дает V. Na-соль V получают из 3,1 г V и  $CH_3ONa$  (0,23 г Na + 10 мл  $CH_3OH$ ) осаждают эфиром. 1,72 г I, 1,42 г VI и 4 г диметиланилина (X) нагревают 3 часа при 140–160°; извлекают избыток X 10 мл  $C_6H_6$ , получают 2,2 г 4-(4,6-диметилпиримидино)-аминобензолсульфамид (изомер III), 1,64 г 4-амино-2,6-дихлорпиримидина (т. пл. 270°) кипятят 20 час. с  $CH_3ONa$  (10 мг абс.  $CH_3OH$  + 0,46 г Na) и выделяют, вероятно, 4-амино-2,6-диметоксипиримидин (XI), выход 1,4 г. Р-р 0,3 г XI в 1 мл пиридина обрабатывают 0,5 г N<sub>(4)</sub>-ацетилсульфанилхлорида и оставляют при 20°; через 12 час. отгоняют в вакууме, остаток промывают водой; получают 0,2 г IX.

П. Соков

8013. Новые реакции сульфаниламида и новые N'-замещенные сульфаниламиды. Сообщение IV. N'-замещенные бетаиноподобные сульфаниламиды. К л ё т ц е р (Neue Reaktionen am Sulfanilamid und neue N'-substituierte Sulfanilamide. IV. Mitteilung N<sub>1</sub>-substituierte, Betain-artige-Derivate des Sulfanilamides. Klötzer W.), Monatsh. Chem., 1956, 87, № 2, 313–318 (нем.)

Описаны методы получения  $n-RC_6H_4SO_2N-COCHR'-N^+C_5H_5(I)$  (где  $R = NH_2$ ,  $R' = H$ ;  $6 R = NH_2$ ,  $R' = H$ ;  $2 R = NO_2$ ,  $R' = H$ ) и  $n-RC_6H_4SO_2NCOCH_2N(CH_3)_3(II)$  ( $a R = NH_2$ ,  $6 R = NO_2$ ). К 0,4 моля пиридина (III) добавлено при 60° 0,4 моля  $ClCH_2COOC_6H_5$  (IV) и затем суспензия 0,2 моля сульфаниламида (V) в р-ре  $CH_3ONa$  (из 18,4 г Na и 400 мл  $CH_3OH$ ), через некоторое время после растворения смолистого осадка отделены кристаллы Ia, промытые горячей водой, выход 86%, т. пл. 270° (разл.), растворим в разб. HCl. 0,03 моля III добавлено при нагревании к р-ру  $CH_3ONa$  (из 0,03 моля Na в 20 мл  $CH_3OH$ ), в охлажд. р-р внесено 0,03 моля  $(CH_3)_3N(CH_2COOC_6H_5)Cl$  (VI) (из  $(CH_3)_3N$  и IV),

добавляют холодный р-р  $CH_3ONa$  (из 0,06 моля Na в 20 мл  $CH_3OH$ ), выделен Ia, выход 39%, т. разл. 253–255° (из водн. сп.). 0,1 моля  $CH_3CHNHC(=O)OCH_3$  смешан с 0,1 моля III, через 12 час. добавлено 0,05 моля V и р-р  $CH_3ONa$  (из 0,2 моля Na в 100 мл  $CH_3OH$ ); выход моногидрата Ib 70%, т. разл. 275° (из воды). 0,01 моля *n*-нитробензолсульфамида (VII) добавлено к р-ру  $CH_3ONa$  (из 0,01 моля Na и 10 мл  $CH_3OH$ ), добавлено 0,02 моля VI и р-р  $CH_3ONa$  (из 0,03 моля Na и 15 мл  $CH_3OH$ ), получен IIb, выход 45%, т. разл. 233–235° (из воды). 2 г K-соли VII и 2 г VI смешаны и нагреты 3 часа при 140°, добавлен спирт, получен IIb, выход 51%. Р-р 0,25 г IIb в 40 мл теплой воды гидрирован 15 мин. над 0,1 г 10%-ного Pd/C, после упаривания до 2 мл и добавления 20 мл спирта получено 0,2 г Ia. К 0,01 моля N'-хлорацетил-4-нитробензолсульфамида добавлено 4 мл III, смесь нагрета до 100–110°, продукт р-ции промыт кипящим спиртом, выход Ib 96%, т. разл. 197° (из воды). Из Ia или IIa после диазотирования и сочетания с β-нафтолом получены красные азокрасители. По силе действия полученные *n*-ва уступают фталилсульфатиазолу.

С. Иванова

8014. Сульфохлориды азокрасителей. Ш м и д, М о р и (Über Asofarbstoff-sulfonäurechloride. Schmid M., Moru R.), Helv. chim. acta, 1955, 38, № 6, 1329–1338 (нем.)

В связи с ценными свойствами азокрасителей (AK), содержащих наряду с фенольным гидроксилом  $COCl$  или  $CONH_2$ -группы, синтезирован ряд аналогичных AK, содержащих  $SO_2Cl$ -или  $SO_2NH_2$ -группы, действием  $PCl_5$  или  $POCl_3$  на оксидазокрасители. В некоторых случаях во избежание замещения фенольных групп на Cl предварительно получены их ацильные производные. 32,8 г сухого хлоридрата AK из сульфаниловой к-ты (I) и β-нафтола (II) вносили в 350 мл хлорбензола (III), отгоняли 100 мл жидкости для удаления следов влаги, при охлаждении добавили 26 г  $PCl_5$  за 30 мин. и перемешивали 16 час., выход сульфохлорида (CX) 58%, т. пл. 195–196° (разл.; из бzl.). К 39,6 г AK из 1-*o*- $ClC_6H_4NHCOSCH_2COCH_3$  (IV) добавили при охлаждении 25 г  $PCl_5$ , нагрели за 1,5 часа до 130°, а затем быстро до 160°, выход CX 96,5%, т. пл. 205° (разл.; из III). К 43,8 г обезвоженного AK из 4-нитроанилин-2-сульфокислоты и 1-(2-хлор)-фенил-3-метил-5-пиразолона добавили 31 г  $PCl_5$ , смесь нагрели при 50–60°, прибавили 50 мл петр. эфира, выход CX 66%, т. пл. 208–209° (из бzl.). Из 34,2 г AK из *n*-толуидина и 2,6-нафтолсульфокислоты в 150 мл сухого диоксана и 31 г  $PCl_5$  получен CX, выход 58,5%, красные иглы, т. пл. 170° (разл.; из бzl.). При нагревании 17,1 г того же AK в 200 мл  $POCl_3$  (3 часа, 105–115°) получен CX с замещением OH-группы на Cl, выход 97,5%, т. пл. 168–170° (из бzl.). Из 50 г AK (из 2-метил-5-хлоранилина и 2-нафтол-3,6-дисульфокислоты) и 170 мл  $POCl_3$  (4 часа, 70–80°) выход CX 63%, бледно-красные иглы, т. пл. 245° (разл.; из III). 47,5 г AK из 4-метиланилин-5-сульфокислоты и 2'-метиланилида 2-оксинафтойной-3 к-ты нагрели в III с 31 г  $PCl_5$  (16 час., 50–60°), выход CX 45%. К густой пасте 46,15 г AK из 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты (VI) и IV в 300 мл  $C_6H_5N$  прибавили 24 мл  $C_6H_5COCl$  (VII), выделено монобензолированное производное AK, выход ~100%, р-цией которого с 41 г  $PCl_5$  (1,5 часа) получен монобензолированный CX, выход 84%, т. пл. 209–210° (разл.; из III). К 21,2 г AK из V и 1-фенил-3-метил-5-пиразолона добавили 35,5 мл  $CH_3COCl$  (VII), нагрели 16 час. при 80–90°, обработали 41 г  $PCl_5$ , после нагревания (3 часа, 50–60°) получен моноацелированный CX, выход 80%, красные иглы, т. пл. 206–207° (разл.; из трихлорэтанола), превращенный р-цией с морфолином (VIII) (1 час, 80–90°) в дезацелированный морфолид, вы-

ход 37%, т. пл. 246—247° (разл.; из III). 22,4 г АК из 4-хлор-2-аминофенол-6-сульфокислоты и 5,8-дихлор- $\alpha$ -нафтола ацетилировали действием VII, добавили 41 г  $\text{PCl}_5$ , выход диацетилированного CX (IX) 63,5%, желтые призмы, т. пл. 198—200° (разл.; из бзл.). Конденсацией в  $\text{C}_6\text{H}_6$  с метиланилином (X) после дезацилирования  $\text{NaOH}$  в кипящем спирте получен метиланилид, т. пл. 234—236° (разл.; из бзл.). При нагревании 11 г IX в 200 мл спирта с 20 мл конц.  $\text{NH}_3$  (15 мин., 80—90°) образуются фиолетовые кристаллы дезацилированного амида, выход 80%. К 46,5 г 85%-ного АК из V и II в 200 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  добавили за 20 мин. 35 мл VI и нагревали 2 часа при 40—50°, выход дибензоилированного продукта (XI) ~ 80%. К 31 г XI в 130 мл сухого III добавляли 22 г  $\text{PCl}_5$ , перемешивали 4 часа при ~20° и отфильтровывали дибензоилированный CX (XII), выход 92%, желтые иллы, т. пл. 176—177° (разл.; из бзл.). 31 г XII нагревали 1 час при 80—90° с 100 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  и 23 мл анилина и перемешивали на холоду, получен дибензоилированный анилид (XIII), выход 83%, т. пл. 140—142° (из бзл.). При непродолжительном нагревании XIII в спирте  $\text{p-ре NaOH}$  происходит дебензоилирование, выход сульфанилида ~100%, т. пл. 255—257° (разл.; из *o*-дихлорбензола). При р-ции XII с VIII в спирте образуется с дебензоилированием морфолид. К 69,5 г сухого 68%-ного АК из V и 1,8-нафтолсульфокислоты в 200 мл пиридина добавляли 46,5 мл VI за 5 мин., нагревали 4 часа при 50—60° и по охлаждению перемешивали со смесью 400 мл 10 н.  $\text{HCl}$  и льда, выход дибензоилированного продукта 95% (из воды или диоксана-сп.). Получение его CX аналогично описанному для АК из V и II, выход до 75%, т. пл. 192—194° (из бзл., хлф., трихлорэтилена, III). CX действием X переведен в слабо окрашенный бисметиланилид дибензоилированного АК, т. пл. 180—185° (из лигр.-III); при нагревании CX с водн.  $\text{p-ром CH}_3\text{NH}_2$  выделен дезацилированный бисметиламид (из сп.). VIII даже на холоду быстро переводит дибензоилированный CX с отщеплением бензоильных групп в морфолид. Приведены цветные микрофотографии полученных АК. В. Стромский

#### 8015. Исследование антитуберкулезных веществ.

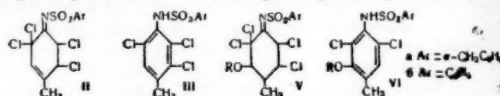
Синтезы 2,4-дизамещенных производных бензойной кислоты и тиосемикарбазонов 2,4-дизамещенных производных бензальдегида. Суги и, Окабаяси (Studies on antituberculous compounds. Synthesis of 2,4-disubstituted benzoic acids and 2,4-disubstituted benzaldehyde thiosemicarbazones. Sugii Michiyasu, Okabayashi Ichizo), Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 1955, 33, № 3, 98—102 (англ.)

С целью испытания антитуберкулезной активности синтезированы к-ты 4- $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{R}-2\text{-COOH}$  (I, везде  $\text{R} = \text{CH}_3$  (а),  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$  (б) и  $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (в)) и тиосемикарбазоны 4- $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{R}-2\text{-CH} = \text{NNHCSNH}_2$ -1 (IIa—в) из соответствующего 4- $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{R}-2\text{-CH}_3$ -1 (IIIa—в). К кипящему  $\text{p-ру}$  4,4 г IIIa в 180 мл воды постепенно добавляют 12 г  $\text{KMnO}_4$ , охлаждают, фильтрат упаривают и после подкисления  $\text{HCl}$  (к-той) получают 1,8 г Ia, т. пл. 260° (из воды). Аналогично из 4 г IIIб (нагревают 3 часа) получено 1,4 г Ib, т. пл. 209—210° (из воды), а из 2,4 г IIIв (нагревают 5 час.) получен 1 г Iv, т. пл. 265—266° (из сп.). К  $\text{p-ру}$  0,4 г 4- $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_3$ -2-CH (OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-1 (IVa) в 20 мл 80%-ного  $\text{CH}_3\text{OH}$  добавляют 0,11 г  $\text{NH}_2\text{NHCSNH}_2$  и 0,16 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , нагревают (100°, 1 час) и отфильтровывают 0,28 г IIa, т. пл. 256—258° (разл.). Аналогично из 0,4 г IVб получено 0,34 г IIб, т. пл. 240—241° (разл.; из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), а из 2,75 г IVв—1,6 г IIв, т. пл. 255—257° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). К охлажд  $\text{p-ру}$  6 г IIIa в 60 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  (VI) постепенно при размешивании

добавляют 4,8 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,7 г  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в 35 мл VI при 5—10°; через 30 мин. выливают в 600 мл ледяной воды, экстрагируют этилацетатом, к остатку после отгонки  $\text{p-рителя}$  добавляют воду и выделяют 5 г IVa, т. пл. 91—93° (из разб.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Аналогично из 10 г IIIб получено 7,5 г IVб, т. пл. 158—159° (из разб. сп.), а из 7 г IIIв—5,1 г IVв, устойчивая форма, т. пл. 190—191° (из разб. сп.), неустойчивая форма (превращается в устойчивую при ~20°), т. пл. 149—150° (из разб. сп.). 23,5 г III (R = Na) (IIIг, получена из к-ты +  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  в абс. сп.), 15 г  $\text{CH}_3\text{I}$  и 150 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , кипятят 4 часа, упаривают, добавляют воду и получают 13 г IIIб, т. пл. 172° (из разб.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Аналогично из 23,5 г IIIг и 11 г  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  в 150 мл спирта получают 15 г IIIб, т. пл. 128°, а из 23,5 г IIIг и 13 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ —17,5 г IIIв, т. пл. 180° (из сп.). А. Кизилова

8016. Аддукты как возможные промежуточные продукты в реакциях замещения. Часть II. Белл (Additive compounds as possible intermediates in substitution processes. Part II. Bell F.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2376—2383 (англ.)

При действии избытка  $\text{Cl}_2$  на  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$  (I) образуется тетрахлорпроизводное, представляющее собой не N,2,3,6-тетрахлорпроизводное (Chattaway, J. Chem. Soc., 1904, 85, 1185; ср. также РЖХим, 1954, 41163), а производное циклогексена (IIa), которое при нагревании (или при действии пиридина) отщепляет  $\text{HCl}$  и превращается в (IIIa), легко гидролизующееся в 2,3,6-трихлор-*n*-толуидин (IIIb).



При восстановлении IIa образуется 2-хлор-N-(*n*-толуолсульфонил)-*n*-толуидин (IV). Действие спиртов на IIa ведет к IIIa, наряду с продуктами присоединения (V) ( $\text{R} = \text{CH}_3$  или  $\text{C}_2\text{H}_5$ ; положение  $\text{RO}$ -группы предположительное), которые при растворении в пиридине количественно превращаются с отщеплением 2 молей  $\text{HCl}$  в в-во (VI). Аналогичная картина наблюдается исходя из других в-в типа I —  $\text{ArNHSO}_2\text{Ar}'$  (VIIa—б) ( $\text{a Ar}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ; б  $\text{Ar}' = n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ). Прибавляют 10 г I к избытку  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , отгоняют  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  в вакууме, растворяют в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , разбавляют водой, масляный слой отделяют и обрабатывают теплым спиртом, выход IIa 4,7 г, т. пл. 184° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$  или бзл.). К  $\text{p-ру}$  II в кипящей  $\text{CH}_3\text{COOH}$  прибавляют избыток  $\text{Zn}$ -пыли, из фильтрата выделяют IV. Нагревают IIa при 200° до прекращения выделения  $\text{HCl}$ , т. пл. IIIa, 160° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); при растворении в холодной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  количественно образуется III; моноацетильное производное, т. пл. 196° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); диацетильное производное, т. пл. 150° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).  $\text{p-р}$  IIa в горячем спирте упаривают и отделяют Va ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ), т. пл., 195°. Аналогично получают V, ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ), т. пл. 187° (из сп.), превращенный в VIa ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ), т. пл. 190° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Хлорированием  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NHSO}_2\text{CH}_3$  с последующей  $\text{p$ -цией выделенного основания с  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$  (VIII) получен III. Аналогично синтезированы IIIб, т. пл. 169° (из сп.), 4- $\text{CH}_3$ -2,6- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHSO}_2\text{Ar}$  ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ , т. пл. 169° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ );  $\text{Ar} = n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , т. пл. 180° (из бзл.)). Из VIIб ( $\text{Ar} = 2\text{-Cl-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_3$ ) в пиридине и *N*-бромсукцинимиде (IX) получен VIIб ( $\text{Ar} = 2\text{-Cl-4-CH}_3\text{-6-BrC}_6\text{H}_2$ ), т. пл. 180° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), из I в  $\text{CHCl}_3$  и 1 моля  $\text{Br}_2$ —VIIб ( $\text{Ar} = 2\text{-Br-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_3$ ) т. пл. 118° (из сп.), из I в пиридине и 2 молей IX получен VIIб ( $\text{Ar} = 2,6\text{-Br}_2\text{-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_3$ ), т. пл. 179—180° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Аналогично IIa из VIIa ( $\text{Ar} = n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ) и  $\text{Cl}_2$  получен IIб, т. пл. 164° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), из VIIa ( $\text{Ar} = o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ )

и  $\text{Cl}_2$  — 6-бензолсульфонилмино-3,3,4,5-тетрахлор-1-метилциклогексен (X) (аналог II), т. пл.  $160^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). При действии анилина на X образуется  $2\text{-CH}_3\text{-4-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-5,6-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , т. пл.  $207^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) и после гидролиза  $2\text{-CH}_3\text{-4-NHSC}_6\text{H}_4\text{-5,6-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHNH}_2$ , т. пл.  $115^\circ$  (из сп.). При нагревании X выше т-ры плавления образуется  $2\text{-CH}_3\text{-4,5,6-Cl}_3\text{-NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , т. пл.  $159^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Из VII6 ( $\text{Ar} = 3\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ) и избытка  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  получено VII6 ( $\text{Ar} = 3\text{-CH}_3\text{-2,4-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ ), т. пл.  $145^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); из VII6 ( $\text{Ar} = n\text{-CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4$ ) и  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  — дихлорпроизводное, т. пл.  $166^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), после гидролиза — основание, т. пл.  $75^\circ$  (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). При действии 1 моля  $\text{Cl}_2$  на VII6 ( $\text{Ar} = 2,3\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) [(т. пл.  $147^\circ$  (из сп.), получен из  $2,3\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$  и VIII в пиридине] в  $\text{CHCl}_3$  образуется 4-хлорпроизводное, т. пл.  $142^\circ$  (из сп.), при р-ции с избытком  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  получено 4,6-дихлорпроизводное, т. пл.  $174^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), и 3,3,4,5-тетрахлор-1,2-диметил-6-(*n*-толуолсульфимино)-циклогексен-1 (аналог II), т. пл.  $128\text{--}130^\circ$ , который при кипячении со спиртом, нагревании до  $190^\circ$  или при обработке пиридином превращается в VII6 ( $\text{Ar} = 2,3\text{-(CH}_3)_2\text{-4,5,6-Cl}_3\text{C}_6$ ), т. пл.  $206^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), реагирующей с анилином с образованием VII6 ( $\text{Ar} = 2,3\text{-(CH}_3)_2\text{-4-NHSC}_6\text{H}_4\text{-5,6-Cl}_3\text{C}_6$ ), т. пл.  $205^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Из VII6 ( $\text{Ar} = 3,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) и  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  получен 3,3,5,6-пентахлор-4-(*n*-толуолсульфимино)-1,2-диметилциклогексен, т. пл.  $187^\circ$  (разл., из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). При хлорировании *N*-ацетил-3,4-диметиламинина из фильтрата после отделения основного продукта р-ции выделено монохлорпроизводное, т. пл.  $153^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Действием избытка  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  на VII6 ( $\text{Ar} = 2,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) (получен из  $2,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$  и VII в пиридине, т. пл.  $109^\circ$  (из сп.)) получено трихлорпроизводное (по-видимому, 2,4-диметил-5,6,6-трихлор-1-*n*-толуолсульфиминоциклогексидиен-2,4), т. пл.  $163^\circ$  (разл., из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); из того же исходного VII6 и 2 молей  $\text{Cl}_2$  получено дополнительно немного VII6 ( $\text{Ar} = 3,5,6\text{-Cl}_3\text{-2,4-(CH}_3)_2\text{C}_6$ ), т. пл.  $152^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); из того же VII6 в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и р-ра  $\text{NaClO}$  получено 6-хлорпроизводное, т. пл.  $158^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Действием  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  на VIIa ( $\text{Ar} = 2,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) в  $\text{C}_6\text{H}_6$  получено немного трихлорпроизводного с т. пл.  $190\text{--}193^\circ$ . Из VII6 ( $\text{Ar} = 2,5\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) и избытка  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  получены: тетрахлорпроизводное, т. пл.  $152^\circ$  (из сп.) (по-видимому, аналог II или производное циклогексидиена-1,4), при восстановлении превращается в VII6 ( $\text{Ar} = 4\text{-Cl-2,5-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ), т. пл.  $145^\circ$  (из сп.); 3,3,5-трихлор-6-(*n*-толуолсульфимино)-1,4-диметилциклогексидиен-1,4, т. пл.  $132^\circ$ , при нагревании со спиртом превращается в VII6 ( $\text{Ar} = 3,4,6\text{-Cl}_3\text{-2,5-(CH}_3)_2\text{C}_6$ ), т. пл.  $167^\circ$  (из сп.), после р-ции с пиридином и прибавления разб.  $\text{HCl}$  выделяется VII6 ( $\text{Ar} = 4,6\text{-Cl}_2\text{-2,5-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ), т. пл.  $125\text{--}126^\circ$  (из сп.). При действии 2,2 моля  $\text{Cl}_2$  или избытка  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  на VII6 ( $\text{Ar} = 2,6\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) получено только монохлорпроизводное, т. пл.  $158^\circ$  (из сп. или  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). При р-ции *N*-ацетил-3,4-диметиламинина с 2 молями  $\text{Br}_2$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  образуется 6-бромпроизводное, т. пл.  $164^\circ$  (из сп.), после гидролиза и р-ции с VIII получен VII6 ( $\text{Ar} = 3,4\text{-(CH}_3)_2\text{-6-BrC}_6\text{H}_3$ ), т. пл.  $122^\circ$  (из сп.). При действии 1 моля  $\text{Br}_2$  на VII6 ( $\text{Ar} = 3,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) в  $\text{CHCl}_3$  образуется 6-бромпроизводное, с 2 молями  $\text{Br}_2$  в пиридине образуется 2,6-дибромпроизводное, т. пл.  $165^\circ$  (из сп.), и после гидролиза в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  —  $3,4\text{-(CH}_3)_2\text{-2,6-Br}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{NHNH}_2$ ; ацетильное производное, т. пл.  $198^\circ$  (из сп.).

8017. Синтез производных  $\beta$ -нафтола. Часть III. Эфиры и анилиды оксинафтойных кислот. Байчвал, Кхорана, Пишавикор (Synthesis of  $\beta$ -naphthol derivatives. Part III. Esters and anilides of hydroxynaphthoic acids. Baichval R. S., Khorana M. L., Pishawikar A. D.), Indian J. Pharmacy, 1956, 18, № 6, 224—227 (англ.)

В поисках в-в, обладающих бактерицидными свойствами, синтезированы различные эфиры и анилиды 2-окси-3-нафтойной (I) и 2-окси-6-нафтойной (II) к-т, а также анилиды некоторых голодиоамей. I и II. Смесь 5 г 2-метокси-6-нафтойной к-ты, 25 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 15 мл  $\text{HJ}$  ( $d$  1,37) кипятят 3 часа и получают II, выход 78%, т. пл.  $246^\circ$  (из воды). Эфиры I или II получают кипячением смеси 1 г I или II, 15 мл спирта и 1—2 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , выход 75—85%. Силавяют 1 г I или II с 1,5 г фенола или его производного, прибавляют 0,5 мл  $\text{POCl}_3$  и через 2 часа при  $120\text{--}130^\circ$  получают арильный эфир I или II, выход 60—65%. Получены следующие эфиры II (приведены т. пл. в  $^\circ\text{C}$ ): метиловый, 168 (из разб. сп.); пропиловый, 114 (из разб. сп.); изопропиловый, 74—76 (из разб.  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ); бутиловый, 110 (из разб.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); изобутиловый, 118 (из разб.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); фениловый, 179 (из разб. сп.); крезоловый, 176 (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); *n*-хлор-*m*-крезоловый, 213 (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); и эфиры I: изопропиловый, 73—74 (из сп.); изобутиловый, 52 (из петр. эф.); эфиры 1,6-дибром-4 (III): метиловый, 193—194 (из сп.); этиловый, 149—150 (из сп.); *n*-хлор-*m*-крезоловый, 124—125 (из петр. эф. — бал. (1:1)). Кипячением 3 часа смесь 1,6 г замещ. 2-окси-3-нафтоилхлорида, 1 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  (0,6 г  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  или  $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  (IV)) в 15 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  получают анилиды I. Кипятят 2 часа смесь 2,5 г 2-ацетокси-6-нафтоилхлорида и 4 г IV или этилового эфира *n*-аминобензойной к-ты в 20 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  и получают анилиды II. Получены следующие анилиды: 4-Cl-2-ацетокси-6-нафтанлид, т. пл.  $210^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); 6-бром-1-хлор-2-окси-3-нафтанлид, т. пл.  $246\text{--}248^\circ$  (из сп.); 6-бром-1-хлор-2-окси-3-нафтолунид-4, 260—261° (из сп.); 6-бром-1,4-дихлор-2-оксинанфтанлид, т. пл.  $241\text{--}242^\circ$  (из сп.); этиловый эфир-*n*-(2-ацетокси-6-нафтоиламино)-бензойной к-ты, т. пл.  $186\text{--}187^\circ$  (из сп.). Смесь 8,05 г III и 2,8 мл анилина в 50 мл толуола нагревают при  $60\text{--}70^\circ$ , прибавляют 2,5 мл  $\text{PCl}_5$  в 10 мл толуола, кипятят 5—6 час. и получают анилд III, выход 7 г, т. пл.  $183\text{--}184^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Р-р 0,4 г анилида II в 15 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  бромнруют при  $10^\circ$  0,25 г  $\text{Br}_2$  в 5 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , получают 1-бром-2-окси-6-нафтанлид, т. пл.  $217\text{--}219^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Часть II см. РЖХим, 1955, 18728.

Т. Краснова

8018. Изучение производных флуорена. V. Восстановление 2-нитрофлуорена посредством железа и соляной кислоты. Хаяси, Комия, Исигава, Дэицу (フッ素誘導体の研究・第5報・2-ニトロフルオレンの鉄と鹽酸による還元・林茂助, 小宮英侯, 石川延男, 實裕三), 有機合成化学協会誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1955, 13, № 1, 37—40 (япон.)

Разработан способ восстановления 2-нитрофлуорена (I) до 2-аминофлуорена (II) посредством Fe и  $\text{HCl}$  (к-ты), пригодный для пром-сти. Улучшен метод выделения II из реакционной смеси. К взвеси 10 г I и 20,5 г порошка Fe (14—48 меш) (или 11,4 г порошка Fe, (48—200 меш) в 40 мл (или 20 мл) воды добавляют 2,9 г 31,5—35,4%-ной  $\text{HCl}$  (к-ты) и кипятят 7—8 час., избыток Fe растворяют в  $\text{HCl}$  (к-те), доводят конц-ию  $\text{HCl}$  до 0,1 н., охлаждают и получают хлоргидрат II, т. пл.  $303\text{--}305^\circ$ , растворимость 0,18 г в 100 мл 0,1 н.  $\text{HCl}$  при  $20^\circ$ . Из хлоргидрата выделяют II обычным путем, выход 96,1—98,4%, т. пл.  $126\text{--}127^\circ$ .

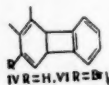
Л. Яновская

8019. Бензациклубутен и димер бензациклубутадиена. Кава, Нэйппер (Benzocyclobutene and benzocyclobutadiene dimer. Cava Michael P., Napier Donald R.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 2, 500 (англ.)

Нагреванием  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -тетрабром- $\alpha$ -ксилола с избытком  $\text{NaI}$  в спирте получен 1,2-дибромбензациклубутен (I), т. пл.  $52,4\text{--}52,8^\circ$ , при дальнейшем нагревании (8 дней) образуется 1,2-диодид (II), т. пл.  $62,7\text{--}62,9^\circ$ .



При гидрировании II в спирте в присутствии Pd/C и  $C_2H_5ONa$  получен бензациклубутен (III), т. кип. 150°/748 мм. Дегалогидирование I или II Zn в спирте ведет к кристаллич. димеру бензациклубутадиена (IV, мономер V), т. пл. 74,5°. Строение IV доказано бромированием с образованием дибромидов, т. пл. 111,5—112,2° из которого действием  $(CH_3)_3COK$  в  $(CH_3)_3CON$  получен монобромид (VI), т. пл. 124,3—124,6°; при ароматизации VI р-цией с N-бромсукцинимидом в  $C_6H_6$  получен 3-бром-1,2-бензбифенилен,



т. пл. 125—126°. IV, по-видимому, образуется конденсацией 2 молей V по р-ции Дильса — Альдера с последующей ароматизацией. Приведены УФ- и ИК-спектры III.

В. Смирнов  
8020. О раскрытии тетрагидрофуранового цикла под действием галогидных солей алюминия. Шуйкин Н. И., Бельский И. Ф., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 6, 747—748

При р-ции 1 моля тетрагидрофурана с 0,67 моля  $AlBr_3$  или 1 моля тетрагидросилиана с 0,67 моля  $AlBr_3$  или  $AlCl_3$  (1 час при 20°, затем 2—3 часа при 100°) после извлечения эфиром и разгонки получены 1,4-дихлорбутан, выход 32%, 1,4-дихлор-(выход 58%) или 1,4-дибром-(выход 67%) пентаны и высококипящие фракции галогенсодержащих в-в.

Д. Витковский  
8021. Синтез некоторых производных фурана. Онеста, Ферретти, Нотари (Sintesi di alcuni derivati furanici. Onesta Romeo, Ferretti Aldo, Notari Bruno), Gazz. chim. ital., 1956, 86, № 1-3, 178—186 (итал.)

Описано получение 5-(2'-тетрагидрофурил)-n-пентана (I) двумя путями: а) 5-(2'-фурил)-пентаиен-2,4-аль-1 → 5-(2'-тетрагидрофурил)-пентанол-1 (II) → 5-(2'-тетрагидрофурил)-1-хлорпента (III) → 5-(2'-тетрагидрофурил)-амилмагнийхлорид (IV) → I; б) 3-(2'-тетрагидрофурил)-пропилмагнийхлорид → 5-(2'-тетрагидрофурил)-пентанол-2 (V) → 5-(2'-тетрагидрофурил)-пентанон-2 (VI) → I. Этими же способами приготавливают 5-(2'-тетрагидрофурил)-n-гексан (VII). В кипящий р-р 150 г II в 450 мл  $C_6H_6$  1,5 часа прибавляют  $SOCl_2$ , кипятят 45 мин., разгонкой выделяют III, выход 65%, т. кип. 103—104°/8 мм,  $n_D^{20}$  1,4580,  $d_4^{20}$  1,0059. Из 20 г Mg в 20 мл абс. эфира и 90 г III в 60 мл эфира (нагревание при 70—80° до конца р-ции) получен IV, который гидролизуют льдом и водой +HCl, экстракцией эфиром и разгонкой выделяют I, выход 65%, т. кип. 71—72°/15 мм,  $n_D^{20}$  1,4305,  $d_4^{20}$  0,8531. Из 200 г 3-(2'-тетрагидрофурил)-1-хлорпропана в 160 мл эфира и 40 г Mg готовят гриньяров регент, при 0+5° добавляют по каплям 60 г  $CH_3CHO$  в 75 мл эфира, через 20 час. разлагают, при разгонке получают V, выход 44%, т. кип. 77—78°/0,4 мм,  $n_D^{18}$  1,4592,  $d_4^{20}$  0,9643. 158 г V в 150 мл лед.  $CH_3COOH$  за 2 часа добавляют к 110 г  $K_2Cr_2O_7$ , 75 мл конц.  $H_2SO_4$  и 2 л воды, перемешивают 6 час. (т-ра не выше 35—40°), экстракцией эфиром и разгонкой выделяют VI, выход 52%, т. кип. 60°/0,5 мм,  $n_D^{18}$  1,4509,  $d_4^{20}$  0,9706; семикарбазон, т. пл. 136—137°.

К смеси 100 г стружек, 50 г VI и 120 мл спирта за 15 час. при кипячении вводят 210 мл конц. HCl, экстракцией эфиром и разгонкой выделяют I, выход 54%. Смесь 6-(2'-тетрагидрофурил)-гексанола-2,  $SOCl_2$  и пиридина оставляют 2 дня (Kleene, J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 3539), получают 6-(2'-тетрагидрофурил)-2-хлоргексан (VIII), выход 20%, т. кип. 109—109,5°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,4589,  $d_4^{20}$  0,9868. VIII через гриньяров реактив превращают в VII, выход 49%, т. кип. 71—72°/4 мм,  $n_D^{18}$  1,4389,  $n_D^{20}$  1,4375,  $d_4^{20}$  0,8564. 6-(2'-тетрагидро-

фурил)-гексанол-2 окисляют как V, получают 6-(2'-тетрагидрофурил)-гексанон-2 (IX), выход 50%, т. кип. 95—96°/1 мм,  $n_D^{23,2}$  1,4515,  $d_4^{20}$  0,9585; семикарбазон, т. пл. 110° (из воды). При восстановлении IX по Клемсену образуется VII, выход 53%. Л. Яновская

8022. Реакция Гриньяра с некоторыми непредельными кетонами, содержащими фурановое ядро. Дашкевич Б. Н., Жудер С. С., Докл. АН СССР, 1956, 108, №1, 87—90

При р-ции Гриньяра с непредельными кетонами, содержащими фурановое ядро, обычно происходит присоединение  $RMgX$  в положение 1,4. Однако при взаимодействии 1-фурил-5-(n-диметиламинофенил)-пентадиен-1,4-она-3 (I) с бромистым аллилом (II) и Mg удалось выделить спирт. Смесь из 10 г I и 10 г  $C_6H_5Br$  (III) в эфирно-бензольном р-ре прибавляют в течение 1 часа к 2 г Mg в абс. эфире. Продукт р-ции разлагают водой и р-ром  $NH_4Cl$ , эфирный слой отгоняют до 60°, выпавший при охлаждении остаток 1-фурил-5-фенил-5-(n-диметиламинофенил)-пентен-1-он-3 (IV) промывают спиртом, выход IV 24,9% (считая на III), т. пл. 113—114° (разл.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 180—181°. Аналогично из 5,5-дифурфуральацетона, 7а II и 2 г Mg получают 1,5-дифурилоктадиен-1,7-он-3, выход 53,34%, т. пл. 95—97°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 160° (разл.). К 2 г Mg в бензольно-эфирной смеси прибавляют по каплям 8 г II и одновременно небольшими порциями всыпают 4,5 г I. Разложение реакционной массы проводят как описано выше, сушат и отгоняют р-ритель до 78°; в остаток пропускают HCl (газ), выпадает дихлорид, выход 27,6%, т. пл. 90° (разл.). Ф. Величко

8023. Оксикетоны. Часть IV. Перегруппировка фениловых эфиров фуранкарбоновой кислоты по Фризу. Дакшинамурти, Сахария (Hydroxy ketones: part IV—The Fries rearrangement of the phenolic esters of furoic acid. Dakshinamurthy H., Saharia G. S.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B—C) 15, № 2, B69—B72 (англ.)

С целью выяснения участия кислородного атома фуранового кольца в образовании комплекса с  $AlCl_3$ , изучена перегруппировка Фриза эфиров фуранкарбоновой к-ты (I) с фенолом (II), o-(III), m-(IV), n-крезолом (V), a-(VI) и β-нафтолом (VII). Показано, что электронная плотность кислорода эфирной группы больше, чем кислорода фуранового кольца и, следовательно, в образовании комплекса принимает участие первый. Из 1 моля I и 1,1 моля  $SOCl_2$  (4 часа нагревания) получают фурилхлорид (VIII), выход 90%, т. кип. 173—174°. Смесь 1 моля VIII с 1,1 моля II встряхивают с избытком NaOH и охлаждением выделяют фениловый эфир I (Ia), выход 71%, т. пл. 42° (из разб. сп.). 1 моль Ia и 1,3 моля  $AlCl_3$  нагревают 2 часа при 120° и получают 4-оксифенилфурилкетон (IX), выход 24%, т. пл. 163—164° (из разб. сп.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 232—233°, и 2-оксифенилфурилкетон (X), выход 4%, т. пл. 155—156° (из petr. эф.); ДНФГ, т. пл. 255—256°. Нагревание Ia при 160° приводит к образованию IX и X с выходами 31 и 7% соответственно. Из 1 моля VIII и 1,1 моля III получают o-крезоловый эфир I (Ib), выход 59%, т. кип. 285—286°; перегруппировкой Ib при 120° (160°) получают 4-оксис-3-метилфенилфурилкетон, выход 48% (49%), т. пл. 172° (из бzl.); ДНФГ, т. пл. 202—203°, и 2-оксис-3-метилфенилфурилкетон, выход 9,3% (15,2%), т. пл. 67° (из petr. эф.); ДНФГ, т. пл. 207—208°. Из 1 моля VIII и 1,1 моля IV получают m-крезоловый эфир I (Iv), выход 60%, т. кип. 294—295°, т. пл. 37—38°. Перегруппировкой Iv при 120° (160°) получают 4-метил-6-оксифенилфурилкетон, выход 6,2% (11%), т. пл. 200—201° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 166°.

Аналогично из V получают *n*-крезоловый эфир I (Iг), выход 87%, т. пл. 59—60° (из разб. сп.). Перегруппировкой Iг при 120° (160°) получают 3-метил-6-оксифенилфурилкетон, выход 58% (69%), т. пл. 73—74° (из разб. сп.): ДНФГ, т. пл. 204°. Из 1 моля VIII и 1,1 моля VI получают *o*-нафтиловый эфир I (Id), выход 95%, т. пл. 51—52° (из разб. сп.). Перегруппировкой Id при 120° (160°) получают 1-оксинафтил-2-фурилкетон, выход 68,6% (82%), т. пл. 118—119° (из разб. сп.); ДНФГ, т. пл. 214°. Из VIII и VII получают  $\beta$ -нафтиловый эфир I (Ie), выход 95%, т. пл. 119—120° (из разб. сп.). Перегруппировкой Ie при 120° (160°) получают 2-оксинафтил-1-фурилкетон, выход 29° (31%), т. пл. 116—117° (из сп.). Часть III см. РЖХим, 1956, 39532. Т. Краснова

**8024. Синтез некоторых гетероциклических тиоцианатов.** Сервинь, Сарнаш (Syntheses de quelques thiocyanates hétérocycliques. Servigne Marcel, Szarvasi Etienne), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 8-9, 1254—1259 (франц.)

Нагреванием гетероциклич. галондопроизводных или хлоранетатов соответствующих спиртов с  $\text{NH}_4\text{SCN}$  синтезируются тетрагидрофурил-(I) и тетрагидрофурилпропил-(II) роданиды, 2-метил-(III) и 3-метил-(IV) роданиды тетрагидропирана и изотиопианоацетаты 2-пропилтетрагидрофурана (V) и 2-метил-(VI) и 3-метил-(VII) тетрагидропиранов; кроме того, взаимодействием  $(\text{SCN})_2$  с 2-винилфураном (VIII) получают 2-( $\alpha$ -тиопиано- $\beta$ -изотиопиано)-этилфуран (IX). Исходные 2-бромметил-(X) и 3-бромметил-(XI)-тетрагидропираны синтезируются каталитич. гидрированием 2-формил-2,3-дигидро-(XII) и 3-формил-5-б-дигидро-(XIII) пиранов и бромированием образующихся 2-(XIV) и 3-(XV)-тетрагидропиранилкарбинолов; азетропной этерификацией XIV, XV и 2-тетрагидрофурилпропанола-1 (XVI)  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  (XVII) получены их монохлоранетаты (XIVa—XVIa). В-во, описанное ранее (см. РЖХим, 1955, 26087) как 1,4-диизотиопианобутан, является в действительности 1,4-ди-тиопианобутаном. 52 г  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в 0,1 л спирта и 110 г бромистого тетрагидрофурурила в 50 мл спирта кипятят 20 час., смешивают с водой и извлекают эфиром I, выход 66%, т. кип. 121—122°/17 мм,  $d_4^{21.5}$  D 1,5055,  $d_4^{19.5}$  1,1710. Аналогично из 19,5 г  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в 50 мл спирта и 49 г бромистого тетрагидрофурилпропила в 0,1 л спирта получают II, выход 80—81%, т. кип. 118—119°/4 мм,  $n_D^{21.5}$  D 1,4982,  $d_4^{20.5}$  1,0929. 0,5 моля XII или XIII, т. кип. 58—59°/3 мм, в 250 мл спирта гидрируют 3,5 часа над скелетным Ni при 135 ат (на холоду) и в 175° и получают XIV, выход 81%, т. кип. 57—58°/4 мм,  $n_D^{20}$  D 1,460,  $d_4^{19}$  1,047; фенилуретан, т. пл. 78—79°; или XV, выход 82%, т. кип. 81°/4 мм,  $n_D^{20}$  D 1,466,  $d_4^{19}$  1,0553; фенилуретан, т. пл. 87°. К смеси 0,1 моля  $\text{PbBr}_2$ , 50 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  и 5 г пиридина постепенно добавляют при  $t \leq 0^\circ$  35 г XIV или XV с 2 г пиридина, размешивают 1 час при 0°, оставляют на 12 час. и получают X, выход 45%, т. кип. 50°/4 мм, или XI, выход 56,5%, т. кип. 63—65°/5 мм,  $n_D^{21}$  D 1,4965,  $d_4^{21}$  1,432. 39 г XIV, XV или XVI, 32 г XVII, 0,5 г  $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  и 150 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  кипятят 7 час. в приборе Дина — Старка, перегоняют и получают XIVa, выход 80—98%, т. кип. 100—101°/4 мм,  $n_D^{17}$  D 1,4742,  $d_4^{19}$  1,2271; XVa, выход 86%, т. кип. 102—102,5°/2 мм,  $n_D^{18}$  D 1,4765,  $d_4^{18}$  1,2183, или XVIa, выход 93%, т. кип. 110°/0,2 мм,  $n_D^{21}$  D 1,468,  $d_4^{21}$  1,177. Нагревают 18—20 час. X, XI или XIVa—XVIa с  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в спирте и получают (указаны выход в %, т. кип. в °C/мм): III 52, 10/44,  $n_D^{21}$  D 1,550,  $d_4^{21}$  1,1303; IV, 63, 109/2,  $n_D^{22}$  D 1,5097,

$d_4^{21.5}$  1,144; VI, 69, 149/0,6,  $n_D^{18}$  D 1,504,  $d_4^{20}$  1,220; VII, 23, 136—137/0,25,  $n_D^{18.5}$  D 1,560,  $n_D^{19}$  1,2243, или V, 154—155/0,1,  $n_D^{21}$  D 1,496,  $d_4^{20}$  1,188. К смеси 37 г  $\text{PbSCN}$  и 75 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  постепенно добавляют при 0° 18 г  $\text{Br}_2$  в 60 мл эфира, отделяют осадок, охлажд. льдом фильтрату приливают по каплям 10,5 г VIII, добавляют 150 мл петр. эфира, оставляют в холодильнике и отделяют IX, выход 32%, т. пл. 76—77° (из бал.-гексана). Д. Витковский

**8025. Реакция 2-( $\beta$ -цианэтил)-2-этилгексаналя с реактивами Гриньяра.** Рабджон, Латина, Филиппе (The reaction of 2-( $\beta$ -cyanoethyl)-2-ethylhexanal with Grignard reagents. Rabjohn Norman, Latina M. J., Phillips L. V.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 3, 285—287 (англ.)

Исследована р-ция 2-( $\beta$ -цианэтил)-2-этилгексаналя (I) с алифатич. галоидалькимилами и показано, что при этом образуется смесь 2,6-диалкил-3-этил-3-бутил-3,4-дигидро-1,2-пиранов (II—алкилы: а  $\text{CH}_3$ , б  $\text{C}_2\text{H}_5$ , в  $\text{C}_4\text{H}_9$ , г  $\text{C}_6\text{H}_{13}$ ) и оксинитрилов. Восстановление II приводит к образованию соответствующих тетрагидропиранов (IIIa—г). Строение IIa подтверждено озонлизом и окислительным расщеплением полученного озонида с образованием  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и лактона 3-этил-3-(оксэтил)-гептановой к-ты (т. кип. 135—136°/1 мм,  $n_D^{23}$  D 1,4454), а также обработкой IIa спиртом с образованием 2-этоксис-2,6-диметил-5-этил-5-бутил-2-тетрагидропирана (выход 50%, т. кип. 100—101°/1 мм,  $n_D^{23}$  D 1,4470). Из IIIa действием  $\text{HBr}$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и последующим восстановлением полученного дибромид (IV) получают 5,5-диэтилпиперидин (V). Строение полученного одновременно с Ia нитрида (VI) 4-этил-4-(1-оксэтил)-октановой к-ты (VII) подтверждено выделением  $\text{NH}_3$  при кипячении его с конц. р-ром щелочи и образованием при подкислении и перегонке лактона VII (т. кип. 134—136°/2 мм,  $n_D^{25}$  D 1,4690). Смешивают эфир. р-р  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  (из 3 г атомов Mg и 3,5 моля  $\text{CH}_3\text{J}$  и 1,5 л эфира) с р-ром 1 моля I (т. кип. 143—146°/1 мм) в 250 мл эфира, через 12 час. смесь выливают на 500 г льда и 500 мл конц.  $\text{HCl}$  и получают IIa, выход 34%, т. кип. 85—88°/1 мм,  $n_D^{25}$  D 1,4592, и VI, выход 23%, т. кип. 147—156°/1 мм,  $n_D^{25}$  D 1,4680. Аналогично получают (приведены в-ва, т. кип. в °C/мм,  $n_D^{25}$  D): IIб, 98—100/1, 1,4602; IIв, 135—138/1, 1,4601; IIг, 133—135/0,05, 1,4600. 50 г IIa гидрируют над 2 г скелетного Ni при 120° и ~170 ат и получают IIIa, т. кип. 86—87°/3,5 мм. Аналогично получают (приведены в-ва, т. кип. в °C/мм,  $n_D^{25}$  D): IIб, 90—91/1, 1,4514; IIв, 140—142/1, 1,4542; IIг, 144—146/1, 1,4546. Р-р 0,07 моля IIIa в 14 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  насыщают  $\text{HBr}$  при 0°, нагревают в запаянной трубке 4 часа при 150°, выливают на лед и выделяют 0,14 г IV,  $n_D^{24}$  D 1,4860. Р-р IV в 35 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  нагревают до кипения и в течение 10 час. прибавляют 14 г Zn-пыли. Гидрированием полученного продукта (т. кип. 98—104°/15 мм,  $n_D^{26}$  D 1,4490) над скелетным Ni получают V, выход 15%, т. кип. 98—102°/15 мм,  $n_D^{24}$  D 1,4438. Т. Краснова

**8026. Реакция между коричной кислотой и фенолами в присутствии соляной кислоты.** Новый метод получения 3,4-дигидро-4-фенилкумаринов. Симпсон, Стивен (The reaction between cinnamic acid and phenols in presence of hydrochloric acid. A new method for the preparation of 3,4-dihydro-4-phenylcoumarins. Simpson J. D., Stephen Henry), J. Chem. Soc., 1956, June, 1382—1384 (англ.)

Разработан новый метод получения 3,4-дигидро-4-фенилкумаринов (I), заключающийся во взаимодействии коричной к-ты (II) с фенолами (III) в присутствии конц.  $\text{HCl}$ . В случае III, незамещ. в орто- и пара-положениях, получается смесь I и  $\beta$ -арил- $\beta$ -фенилпропи-

оной к-ты  $C_6H_5CH_2CH_2COOH$  (IV), а в случае III, замещ. в пара-положении, образуется только соответствующий I. Кротонная к-та в этих условиях с III не реагирует. Пропускают HCl (газ) в кипящую смесь 1 моля II, конц. HCl (25 мл на 1 г II) и 1 моля III, по охлаждении обрабатывают р-ром  $NaHCO_3$  и получают I, из фильтрата выделяют IV. 1 моль I нагревают 4 часа при  $140^\circ$  с 2,5 моля  $(CH_3)_2SO_4$  и 2,5 моля  $K_2CO_3$  в ксилоле, получают метильное производное I. Получены следующие I (приведены заместители, выход в %, т. пл. в  $^\circ C$ ): —, 53,83 (из водн. сп.); 8- $CH_3$ , 64, 106 (из водн. сп.); 7- $CH_3$ , 46, 121 (из водн. сп.); 6- $CH_3$  (V), —, 83 (из водн. сп.); 7,8-бенз., 74, 111,5 (из  $CH_3OH$ ); 5,6-бенз., 98, 115 (из сп.); 7-ОН, 99, 140 (из водн. сп.); 7-ОСН<sub>3</sub>, 87, 112 (из водн.  $CH_3OH$ ); 7-ОСОСН<sub>3</sub>, —, 89 (из водн.  $CH_3OH$ ); 7-ОСОС<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, —, 153 (из  $CH_3OH$ ); 6-ОН, 98, 133 (из водн. сп.); 6-ОСН<sub>3</sub>, —, 108 (из  $CH_3OH$ ); 6-ОСОСН<sub>3</sub>, —, 93 (из сп.); 5-ОН-7- $CH_3$ , 87, 218 ( $CH_3OH$ ); 7-ОН-5- $CH_3$ , 7,5, 163 (из 50%-ного водн.  $CH_3OH$ ); 5-ОСН<sub>3</sub>-7- $CH_3$ , —, 147 (из  $CH_3OH$ ); 5-ОСОСН<sub>3</sub>-7- $CH_3$ , —, 160 (из  $CH_3OH$ ); 7,8-(ОН)<sub>2</sub>, 98, 147 (из водн. сп.); 7,8-(ОСН<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, —, 112 (из водн. сп.); 7,8-(ОСОСН<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, —, 168 (из сп.); 7,8-(ОН)<sub>2</sub>-5-СООН, 96, 248 (из сп.); 7,8-(ОСН<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-5-СООН, —, 191 (из  $CH_3OH$ ); 7,8-(ОСОСН<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-5-СООН, —, 243 (из  $CH_3OH$ ); 7-ОН-3- $C_6H_5$ , 52, 175 (из водн.  $CH_3OH$ ); 7-ОСН<sub>3</sub>-3- $C_6H_5$ , —, 83; и следующие IV (приведены R, т. пл. в  $^\circ C$ ): *n*-НОС<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (VI), 153 (из водн. сп.); *o*-СН<sub>3</sub>ОС<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 135 (из водн. сп.); *n*-СН<sub>3</sub>ОС<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 123 (из  $CH_3OH$ ); *n*-СН<sub>3</sub>ООС<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 125 (из водн. сп.); 4,3-(НО)СН<sub>3</sub>С<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 96 (из водн. сп.); 2,3-(СН<sub>3</sub>О)СН<sub>3</sub>С<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 127 (из  $CH_3OH$ ); 4,3-(СН<sub>3</sub>О)-СН<sub>3</sub>С<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 120 (из водн.  $CH_3OH$ ); 4,3-(СН<sub>3</sub>О)-СН<sub>3</sub>С<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 98 (из водн.  $CH_3COOH$ ); 4,2-(НО)СН<sub>3</sub>С<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 126 (из водн. сп.); 2,4-(СН<sub>3</sub>О)СН<sub>3</sub>С<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 133 (из  $CH_3OH$ ); 4,2-(СН<sub>3</sub>О)СН<sub>3</sub>С<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 121 (из водн.  $CH_3OH$ ); 4,2-(СН<sub>3</sub>О)-СН<sub>3</sub>С<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 90 (из водн.  $CH_3COOH$ ); 2,5-(СН<sub>3</sub>О)СН<sub>3</sub>С<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 132 (из водн. сп.); 4,1-НОС<sub>10</sub>H<sub>6</sub>, 171; 1,2-СН<sub>3</sub>ОС<sub>10</sub>H<sub>6</sub>, 114,5 (из сп.); 4,1-СН<sub>3</sub>ООС<sub>10</sub>H<sub>6</sub>, 93 (из сп.); 2,1-СН<sub>3</sub>ОС<sub>10</sub>H<sub>6</sub>, 170 (из водн.  $CH_3OH$ ); 2,4-(СН<sub>3</sub>О)<sub>2</sub>С<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 123 (из водн.  $CH_3OH$ ); метиловый эфир, т. пл.  $75^\circ$  (из водн.  $CH_3OH$ ); 2,5-(СН<sub>3</sub>О)<sub>2</sub>С<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 127 (из водн.  $CH_3OH$ ). Получены также фенилгидразиды следующих IV (приведены R, т. пл. в  $^\circ C$ ): VI, 159; 2-окси-3-метилфенил, 163 (из водн. сп.); 2-окси-4-метилфенил, —; 2-окси-5-метилфенил, 173 (разл.; из водн.  $CH_3OH$ ); 2-окси-1-нафтил, 148 (из разб.  $CH_3OH$ ). 2 г V в 20 мл  $CH_3OH$  насыщают при  $-5^\circ$   $NH_3$ , нагревают в автоклаве при  $80^\circ$  4 часа и получают амид IV (R=2-окси-5-метилфенил), т. пл.  $162^\circ$  (разл.; из  $CH_3OH$ ). Т. Краснова

**8027. Синтез фурановых соединений. Часть VI. Самоконденсация изокумарона. Чаттерджи** (Experiments on the syntheses of furano compounds. Part VI. Self-condensation of isocoumarone. Chatterjee J. N., J. Indian Chem. Soc., 1956, 33, № 3, 175—182 (англ.))

Описан синтез 2-фенилкумаронкарбоновой-3 к-ты (I). Установлено, что изокумарон (II) не реагирует с  $C_6H_5COOC_2H_5$  (III) в присутствии металлич. Na, безвод.  $C_2H_5ONa$  или  $NaOH$  и вместо ожидаемого 3-бензоилкумарона-2 (IV) (изомера I) вследствие самоконденсации II получается 3-(*o*-оксифенилацетил)-кумарон-2 (V). Р-цией V с 1 молем  $CH_3N_2$  получают монометиловый эфир (Va), а с  $(CH_3CO)_2O$  — диацетильное производное (Vb). При действии  $(CH_3CO)_2O$  и  $CH_3COONa$  на V или Vb происходит разложение с образованием в-ва (Vv), содержащего одну  $CH_3CO$ -группу; гидролизом Vv получают 3-ацетилкумарон-2 (VI). Установлено, что р-ция  $(CH_3CO)_2O$  с 2-оксифенилуксусной к-той (VII) в пиридине приводит к образованию VI, а не 2-метилкумаронкарбоновой-3 к-ты, как предполагалось ранее (Pfeiffer, Euders, Chem. Ber., 1951, 84, 247). При действии на II ангидрида и Na-

соли соответствующей к-ты получают Vv, 3-пропионилкумарон-2 (VIII) и IV. 0,54 г II, 0,7 г III в 15 мл  $C_6H_6$  кипятят 1 час с 0,12 г NaH, по охлаждении разлагают ледяной водой и подкислением выделяют V, выход 0,52 г, т. пл.  $156—157^\circ$  (из  $CH_3COOH$ ). V образуется в аналогичных условиях и в отсутствие III; оксим V, т. пл.  $185—186^\circ$  (разл.; из разб. сп.); комплекс оксима с пиридином, т. пл.  $155—156^\circ$  (разл.; из сп.); Va; т. пл.  $134^\circ$  (из  $CH_3OH$ ); моноацетат, т. пл.  $120—121^\circ$  (из сп.); Vb, т. пл.  $131^\circ$  (из сп.). 3,6 г этилового эфира VII в 15 мл  $C_6H_6$  кипятят 6 час. с сухим  $C_2H_5ONa$  (из 1 г Na); разлагают ледяной водой и получают этиловый эфир  $\alpha$ -уд-*o*-оксифенил)-ацетуксусной к-ты, т. пл.  $147—148^\circ$  (из  $CH_3COOH$  или бал.). 1 г V кипятят 1,5 часа с 10 мл  $(CH_3CO)_2O$  и 1 г плавящего  $CH_3COONa$  и выделяют Vv, выход 0,65 г, т. пл.  $119—120^\circ$  (из сп.); при кипячении 0,5 г Vv в 5 мл  $CH_3COOH$  с 0,5 г конц. HCl образуется VI, т. пл.  $135^\circ$ ; оксим, т. пл.  $156^\circ$  (разл.; из разб. сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл.  $238^\circ$  (разл.; из  $CH_3COOH$ ). Кипячением 1 г II с 10 г  $(CH_3CO)_2O$  и 0,5 г  $CH_3COONa$  в течение 0,5 часа получают Vv, выход 0,65 г. 3 г VII и 7,8 мл  $(C_2H_5CO)_2O$  (IX) в 40 мл пиридина нагревают 4 часа при  $100^\circ$ , охлаждают, подкисляют конц. HCl и выделяют VIII, выход 0,5 г, т. пл.  $98—99^\circ$  (из разб.  $CH_3OH$ ); метиловый эфир, т. пл.  $101^\circ$  (из разб.  $CH_3OH$ ). VIII получается также при кипячении 0,5 г II с 5 мл IX и 0,3 г  $C_2H_5COONa$ . Аналогично из I г II, 5 г  $(C_6H_5CO)_2O$  и 1,2 г  $C_6H_5COONa$  получают IV, выход 0,6 г, т. пл.  $100^\circ$  (из водн. сп.); метиловый эфир, т. пл.  $108^\circ$  (из водн.  $CH_3OH$ ). Смесь 0,7 г нитрила VII и 0,8 г III в 12 мл  $C_6H_6$  добавляют к сухому  $C_2H_5ONa$  (из 0,24 г Na), кипятят 6 час. и через 16 час. выделяют 0,4 г кетонилрила (X), т. пл.  $160—166^\circ$  (из этилацетата-пепт. эф.). 8 г X в 20 мл  $CH_3COOH$  кипятят 1 мин. с 4 мл конц. HCl и подщелачиванием выделяют 6,5 г 3-диано-2-фенилкумарона (XI), т. пл.  $80—82^\circ$  (из разб.  $CH_3COOH$ ). 0,4 г XI кипятят 4 час. с 10 мл 10%-ного водно-спирт. р-ра KOH и получают амид, т. пл.  $261^\circ$  (из  $CH_3COOH$ ). 3,8 г XI гидролизуют в диэтиленгликоле при  $160—170^\circ$  в течение 7 час., из смеси фракционной кристаллизацией из разб. спирта выделяют 1,2 г I, т. пл.  $192—194^\circ$ ; метиловый эфир, т. пл.  $80^\circ$  (из бал.). При нагревании I с CaO происходит декарбоксилирование с образованием 2-фенилкумарона, т. пл.  $120—121^\circ$  (из сп.). XI смешивая с избытком  $CH_3MgI$ , кипятят в течение 1,5 часа и получают 3-ацетил-2-фенилкумарон; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл.  $210^\circ$  (из  $CH_3COOH$ ). 3 г V растворяют в 40 мл  $CH_3COOH$ , кипятят 1,5 часа с 10 мл конц. HCl, добавляют воду и выделяют 2,4 г в-ва, т. пл.  $194—195^\circ$  (из разб.  $CH_3COOH$ ); комплекс с пиридином, т. пл.  $125—128^\circ$  (из разб.  $C_6H_5N$ ); метиловый эфир, т. пл.  $131^\circ$  (из разб.  $CH_3OH$ ); ацетильное производное, т. пл.  $220^\circ$  (из  $CH_3COOH$ ); пропионильное производное, т. пл.  $170^\circ$  (из сп.); ангидрид (лактон), т. пл.  $138—139^\circ$  (из сп.). Часть V, см. РЖХим, 1956, 39574.

**А. Евдокимов-Скопинский**  
**8028. Окисление ядра флавонов и родственных соединений. Часть XLIX. Синтез 5,6-диоксид- и 5,6,7-триоксизофлавонов. Агхорамурти, Сешадри, Венката субрамания** (Nuclear oxidation in flavones and related compounds: part XLIX — synthesis of 5:6-dihydroxy and 5:6:7-trihydroxy isoflavones. Aggarwala K., Seshadri T. R., Venkatasubramanian G. B., J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B—C) 15, № 1, B11—B13 (англ.))

Найден удобный путь синтеза 5,6-диоксид-(I) и 5,6,7-триоксизофлавонов (II). 6-оксизофлавоны (III) конденсируют с уротропином (IV), полученный 5-формил-6-оксизофлавоны (V) превращают в I по р-ции Дакина. Аналогично из 2-метил-6-оксизофлавонов



(VI) получен 2-метил-5, 6-диоксизифлавоном (Ia), из 6-окси-7-метоксизифлавона и 2 метил-6-окси-7-метоксизифлавоном (VII) получены соответственно 5,6-диоксизифлавоном (VIII) и его 2-метилпроизводные (VIIIa), деметилирование последних действием HJ (к-ты) синтезируются II и его 2-метилпроизводное (IIa). 6,2-окси-5-метоксифенилбензилкетона, 50 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и 7 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$  нагревают 20 час. при 180°, добавляют лед и отделяют 2-метил-6-метоксизифлавоном (IX), т. пл. 144—145°. IX деметилируют HJ (к-той) до (VI), т. пл. 243—244° (из бзл.). I г VI и 3 г IV в 10 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  нагревают 6 час. на водяной бане, добавляют 15 мл HCl (1:1), нагревают 20 мин. и получают 2-метил-5-формил-6-оксизифлавоном (X), т. пл. 189—190°, 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 311—312° (разл.; из лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). К р-ру 0,8 г X в 15 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  добавляют при 0° 2,8 мл 4%-ного р-ра NaOH, затем добавляют по каплям 10—15% 5 мл 6%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$ , подкисляют и отделяют Ia, выход 0,5 г, т. пл. 200—201°, диацетат, т. пл. 150—151°. Из 2, 4,5-триоксифенилбензилкетона (т. пл. 211—212°, получен из 2,4-диоксифенилбензилкетона) аналогично IX получают 2-метил-6,7-диацетоксизифлавоном, т. пл. 199—200° (из этилацетата). V получен из III аналогично описанному выше, т. пл. 159—160° (из этилацетата-птр. эф.), и превращен в I, т. пл. 168—169° (из этилацетата-птр. эф.), 2-метил-6-ацетоксизифлавоном (XI) синтезируются из 2,5-диокси-4-метоксифенилбензилкетона аналогично IX, т. пл. 201—202° (из этилацетата). Гидролиз XI 7%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  приводит к VII, т. пл. 243—244° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), из которого получен 2-метил-5-формил-6-оксизифлавоном (XII), т. пл. 270—271° (из лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); ДНФГ, т. пл. 291—292° (из лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). XII превращен в VIIIa, т. пл. 229—230° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), деметилирование которого приводит к IIa, т. пл. 221—222° (из этилацетата-птр. эф.); 2-метил-5,6,7-триметоксизифлавоном, т. пл. 153—154° (из сп.). Аналогичным путем были получены 5-формил-6-окси-7-метоксизифлавоном, т. пл. 193—194° (из бзл.); VIII, т. пл. 223—224° (из бзл.), и II, т. пл. 189—190° (из этилацетата-птр. эф.). II синтезируются также из 5, 6, 7-триметоксизифлавоном, полученного из антразола. Часть. XLVIII см. 1956, 22445. Н. Леви 8029. Исследования в области циклических ацеталей.

I. Конденсация стирола и его гомологов с альдегидами в присутствии соляной кислоты и реакции 4-фенил-1,3-диоксана с  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{PCl}_5$  и жирными кислотами. Шорыгина Н. В., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 5, 1460—1465

Установлена обратимость р-ции конденсации стирола (I) и его гомологов с альдегидами в присутствии конц. HCl, приводящая к получению неустойчивых 1,3-диоксанов (II). Кипячением II с  $\text{SOCl}_2$  получены неполные хлоргидрины (III), а при добавлении к  $\text{SOCl}_2$   $\text{ZnCl}_2$  или в среде  $\text{PCl}_5$  — дигалондопроизводные (IV). Показана возможность расщепления II с образованием сложных эфиров β-гликолида (V). 1 моль I или его гомолога, 2,5 моля альдегида и 10 мл конц. HCl нагревают при 100° 6—7 час., отделяют нижний слой и получают II (приведено название в-ва, выход в %, т. кип. в °C/мм.,  $n_D^{20}$ ): 4-фенил-II (IIa), 90—98, 118—120/6, 1,5331, 1,1110; 4-фенил-2,6-дипропил-II, 70—80, 175—176/27, 1,4680, 1,0150; 4-(*n*-толил)-II, 90—95, 145—147/6, 1,5231, 1,080. 1 моль II, 160 мл и 325 мл конц. HCl нагревают при 100° 2—3 часа, органич. слой отделяют, разбавляют  $\text{C}_6\text{H}_6$  и получают с выходом 50—70% III и IV (приведено название в-ва, т. кип. в °C/мм.,  $n_D^{20}$ ): 3-фенил-3-хлорпропанол-1 (IIIa), 110—112/8, 1,5689, 1,1479; 1-фенил-1-хлоргексанол-3, 128—135/3, 1,5150, 1,0452; 3-(*n*-толил)-3-хлорпропанол-1, 118—120/5, 1,5540, 1,0634; 1-фенил-1,3-дихлор-

пропан (IVa), 111—113/3, 1,5465, 1,1770. Смесь 85 г IIIa, 50 мл 36%-ного формалина и 5 мл конц. HCl нагревают при 100° 1 час, органич. слой отделяют и получают IIa, выход 98%, т. кип. 118—120°/6 мм. К 200 г  $\text{SOCl}_2$  прибавляют 100 г IIa, через 10—15 мин. нагревают до 50° 1 час, отгоняют в вакууме избыток  $\text{SOCl}_2$ , остаток разбавляют  $\text{C}_6\text{H}_6$  и получают IIIa. Аналогично, но с добавлением 15 г  $\text{ZnCl}_2$  получают IVa, выход 50%. К смеси 104 г  $\text{PCl}_5$  и 150 мл  $\text{CCl}_4$  добавляют 40 г IIa (при т-ре не выше 50°), затем добавляют воду, органич. слой отделяют и получают IVa, выход 95%. Смесь 17 г IIIa, 14 г уротропина и 25 мл спирта перемешивают 1 час при 20°, 1 час при 50—60°, добавляют 40 мл воды и нагревают до 100°, органич. слой разбавляют  $\text{C}_6\text{H}_6$  и выделяют *n*-нитрофенилгидразон 1-фенилпропанол-3-она-1, т. пл. 176—177° (из бзл.), или его семикристаллов, т. пл. 194—195°. Смесь 255 г  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , 164 г IIa, 10 мл конц. HCl нагревают 5 час. при 80—85°, выливают в воду и получают V (приведены название в-ва, выход в %, т. кип. в °C/мм.,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$  (т-ры в °C)): диацетат 1-фенилпропанол-1,3 (Va), 80—85, 154—156/10, 1,4929, 1,0467 (20); Va, 38—65, 156—158/8, 1,5417, 1,1155 (18); дибутират Va, 50—70, 175—180/3, 1,5042, 1,0351 (17). Смесь 164 г IIa, 176 г масляной к-ты, 200 мл ксилола и 3 г *n*-толуолсульфокислоты (или новообменной смолы «эспатит-1») нагревают 6—12 час. при 140—150° и получают дибутират Va, выход 50—70%. А. Каск 8030. Хлорметилирование 2,5-диметилтиофена.

Гольдфарб Я. Л., Кондакова М. С., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 4, 495—505

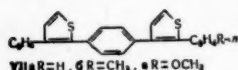
Показано, что при хлорметилировании 2,5-диметилтиофена (I) смесью с  $\text{CH}_3\text{O}$  (II) и HCl-газа или хлорметилловым эфиром (III) в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  образуются 3-хлорметил-2,5-диметилтиофен (IV) и 3,4-ди-(хлорметил)-2,5-диметилтиофен (V), а не ди-(2,5-диметил-3-тенил)-метан (VI), как полагали ранее. Строение IV доказано превращением его через 3-ацетокси-2,5-диметилтиофен (VII) в соответствующий спирт, уретан которого (VIII) идентичен уретану 3-оксиметил-2,5-диметилтиофена (IX), полученного восстановлением 2,5-диметилтиофенальдегида-3. Строение V установлено превращением его в 2, 3, 4, 5-тетраметилтиофен (X) и в 2,5-диметил-3,4-дигенилтиофен (XI). При хлорметилировании 2,5-ди-*трет*-бутилтиофена (XII) в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  образуется только ди-(хлорметил)-производное (XIII). При хлорметилировании I в присутствии  $\text{ZnCl}_2$  образуется VI и 3,4-ди-(2,5'-диметил-3-тенил)-2,5-диметилтиофен (XIV). VI и XIV были получены при взаимодействии I с IV в присутствии  $\text{AlCl}_3$  или с IX в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . VI также получен восстановлением 2,2',5,5'-тетраметил-3,3'-дитенилкетона (XV). В смесь 10 г I, 50 мл конц. HCl и 14 мл 37%-ного р-ра II при охлаждении в течение 1 часа пропускают HCl-газ; через 1 час выливают в ледяную воду, завлекают  $\text{C}_6\text{H}_6$ , получают 5,13 г IV, т. кип. 96—115°/13 мм. и 5,4 г V, т. кип. 135—145°/13 мм. т. пл. 67—68° (из гептана). Смесь 75 г  $(\text{CH}_3\text{O})_2$  и 150 мл конц. HCl насыщают при 50° HCl-газом, прибавляют 27,5 г I, через 1,5 часа (50°) охлаждают, разбавляют ледяной водой и получают 34,3 г V. Смесь 10 г I, 14,4 г III и 30 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  через 30 мин. при 0—10° и 2 часа при 23° выливают на лед, завлекают  $\text{C}_6\text{H}_6$  и получают 7,3 г IV,  $n_D^{20}$  1,5482. Смесь 5,4 г IV, 3 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , 25 мг  $\text{CH}_3\text{COOH}$  нагревают 4 часа при 60° и получают 3,8 г VII, т. кип. 125—128/16 мм.,  $n_D^{20}$  1,5120. К р-ру  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  (из 0,02 г Na в 30 мл абс. спирта) прибавляют 3,7 г VII, через 48 час. (20°), отгоняют спирт, насыщают  $\text{CO}_2$  и получают 2,1 г IX, т. кип. 112—113°/10 мм.,  $n_D^{20}$  1,5436; VIII, т. пл. 76—76,5° (из бзл.). Смесь 4,2 г V, 5 г I, 35 мл  $\text{CS}_2$  и 0,2 г  $\text{AlCl}_3$  размешивают при 20° 14 час. отгоняют,  $\text{CS}_2$  добавляют

воду и  $C_6H_6$  и получают XIV, т. пл. 174—175°. К смеси 2 г I и 1,65 г IX при 0° прибавляют 30 мл смеси лед.  $CH_3COOH$  и конц.  $H_2SO_4$  (по весу 1:1); через 48 час. (20°) получают 0,3 г XII. К смеси 5,1 г I и 73 г IV в 35 мл  $CS_2$  добавляют 0,2 г  $AlCl_3$ , через 3 часа (20°) добавляют еще 0,3 г  $AlCl_3$  и через 15 час. при 20° и 30 мин. при 40—50° получают VI, т. пл. 48—48,5° (из сп.), и XIV. К смеси 11,2 г I, 5 г конц.  $HCl$  и 10 г  $ZnCl_2$  при 0° прибавляют 4,5 г II (в течение 15 мин.), через 45 мин. нагревают до 60° и через 3 часа выделяют XIV и VI. В р-р 5,6 г I, 11 г  $C_6H_5CH_2OH$  в 50 мл лед.  $CH_3COOH$  при 0° добавляют смесь 25 г лед.  $CH_3COOH$  и 25 г конц.  $H_2SO_4$ , через 72 часа (20°) выливают в ледяную воду, извлекают  $C_6H_6$  и получают XI, т. пл. 68—69° (из сп.). В р-р 5 г V в 20 мл  $C_6H_6$  при 0° постепенно прибавляют 3,2 г  $AlCl_3$ , затем 10 мл  $C_6H_6$ , разлагают водой, экстрагируют  $C_6H_6$  и получают 3,0 г XI, т. кип. 187—191/5 мм. Смесь 34 мл II и 45 мл конц.  $HCl$  насыщают  $HCl$ -газом, затем при 30° прибавляют 10 г 2,5-диэтилтиофена, пропускают  $HCl$ -газ еще 2 часа, разбавляют водой, экстрагируют эфиром и получают 6 г 3,1-ди-(хлорметил)-2,5-диэтилтиофена, т. пл. 53°. Смесь 40 г II, 20 мл конц.  $HCl$ , 100 мл лед.  $CH_3COOH$  насыщают  $HCl$ -газом, добавляют в течение 1 часа при 50—55° 25,5 г XII, через 1 час (50—55°) и 1 час (20°) выливают в ледяную воду и получают XIII, т. пл. 86—86,5° (из  $CH_3COOH$ ). 50 г  $SnCl_2$  смешивают с 100 мл  $CH_3COOH$ , насыщают  $HCl$ -газом, прибавляют 10,4 г V и через 15—20 час. (20°) выливают в воду, экстрагируют эфиром и получают 4,4 г X, т. кип. 75—78°/13—14 мм,  $n_D^{20}$  1,5205. В р-р 3 г VI в 40 мл лед.  $CH_3COOH$  при 0° прибавляют 3 г III, нагревают 2 часа при 60° и получают 4 г XIV. К смеси 3,7 г XV и 30 мл диэтиленгликоля прибавляют 2,7 мл 100%-ного гидразингидрата и через 25 мин. при (20°)—3 г  $KOH$ , через 1 час (133—134°) нагревают в течение 2 час. до 195°, через 3 часа (195°) охлаждают, выливают в ледяную воду и получают 1,1 г VI.

#### 8031. Новый способ получения арилтиофенов.

Шмитт, Фаллар, Сюке (Sur une nouvelle préparation d'arylthiophenes. Schmitt Josef, Fallard René, Suquet Michel), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 8-9, 1147—1151 (франц.)

Способ получения 3-арилтиофенов нагреванием 2-арилбутенов-2 с S (см. РЖХим, 1956, 6805) влиострирован синтезом 3-( $\alpha$ -нафтил)-тиофена (I) и применен к превращению 2,3- и 2,4-диарилбутенов-2 в 2,3- и 2,4-диарилтиофены, а *bis*- $\alpha$ -этилстильбенов — в дитиофены;



этим путем с выходами до 35% из  $\alpha$ -этил- (II) и *n*-метокси- $\alpha$ -этилстильбенов получены 2,3-дифенил- (IIIa) и 2-фенил-3-анизил- (IIIb) тиофены; из 2,4-дифенил- (IVa) и 2-фенил-4-анизил- (IVb) тиофенов-2 — 2,4-дифенил- (Va) и 2-анизил-4-фенил- (Vb) тиофены; из 4-( $\alpha$ -этилстирил)- (VIa), 4-(*n*-метил- $\alpha$ -этилстирил)- (IVb) и 4-(*n*-метокси- $\alpha$ -этилстирил)- (VIa)- $\alpha$ -этилстильбенов — 1-(3'-фенилтиенил-2')- (VIIa), 1-(3'-*n*-тилтиенил-2')- (VIIb) и 1-(3'-*n*-анизилтиенил-2')- (VIIc) 4-(2'-фенилтиенил-3')-бензолы. IIb деметилован нагреванием (20 мин., 220°) с хлоргидратом пиридина в 2-фенил-3-*n*-оксифенилтиофен, т. пл. 104—105° (из бал.). IVa, т. кип. 175°/15 мм, получен действием  $CH_3MgI$  на бензилдетиофеном, синтезированный с 90%-ным выходом гидрированием бензальдетиофенона над скелетным Ni; IVb, т. кип. 150°/0,5 мм, синтезирован аналогично из 4-метоксibenзилдетиофенона, т. пл. 99—100° (из сп.), полученного гидрированием в ацетоне при 30° над скелетным Ni 4'-метоксикалкона, IVa — в — взаимодействием  $CH_3MgBr$  с 4-фенил-, 4-(*n*-метилфенил)- (VIII) или 4-(*n*-метоксифенил)-дезоксibenзоинами; аналогично из 4-фенил-4'-

фенилацетилдезоксibenзоина (IX) синтезирован триэтилстильбен  $C_6H_5C(C_2H_5)=CH(C_6H_4-n)C(C_2H_5)=CH(C_6H_4-n)C(C_2H_5)=CH(C_6H_4-n)$  (X). 2 г  $\alpha$ -нафтилбутена-2, т. кип. 155°/1 мм, полученного р-цией  $C_2H_5MgBr$  и  $\alpha$ -ацетилафталина, и 1,2 г S нагревают при 300°, продукт перегоняют при 1 мм, смешивают с эфиром, отделяют 4-( $\alpha$ -нафтил)-5-метил-1,2-дитиолтион-3, т. пл. 138° (из сп.), р-р концентрируют и получают I, т. пл. 147° (из сп.). 10,4 г II и 4,8 г S нагревают ~45 мин. при 250°, продукт перегоняют при 0,5 мм и получают IIIa, выход 3,3 г, т. пл. 84° (из сп.). Аналогично получают (указаны т. пл. в °C): IIIb, 68 (из сп.); Va, 120—122 (из циклогексана); Vb, 162—162,5 (из этилацетата); VIIa, 184—185 (из этилацетата); VIIb, 136—137 (из циклогексана); VIIc, 138—139 (из этилацетата). К  $C_2H_5MgBr$  (из 69 г  $C_2H_5Br$ , 15 г Mg и 0,3 л эф.) постепенно добавляют 10 г VIII, кипятят 1 час, разлагают комплекс смесью  $HCl$  со льдом, продукт дегидратируют при 250°/15 мм, перегоняют и получают Vb, выход 9 г, т. кип. 225—230° (т-ра бани)/0,5 мм; аналогично получают IVb, т. кип. 245—260° (т-ра бани)/0,5 мм, и VIa. К  $C_2H_5MgBr$  (из 65,4 г  $C_2H_5Br$ , 14,4 г Mg и 250 мл эф.) добавляют 8,6 г IX, продукт после дегидратации (см. VI) вновь обрабатывают  $C_2H_5MgBr$  (из 32,7 г  $C_2H_5Br$  и 7,2 г Mg) и получают X, выход 5,8 г.

Д. Витковский

8032. Карбоксилирование тиофенов хлорангидридами карбаминной и щавелевой кислот. Кюнихане, Рейнхардт, Тейбелъ (Beitrag zur Carboxylierung des Thiophens mit Harnstoffchlorid und Oxalylchlorid. Kuhnhanse Gerhard, Reinhardt Herbert, Teubel Johannes), J. prakt. Chem., 1956, 3, № 3-4, 137—145 (нем.)

При попытках ацилирования тиофена (I) хлорангидридом карбаминной к-ты (II) в присутствии  $AlCl_3$ , I осмолается и не получают идентифицируемые продукты; в присутствии  $FeCl_3$  образуется с выходом до 40% амид (IIa) тиофенкарбоновой-2 к-ты (III), гидролизанный в к-ту, т. пл. 128—129°. Наилучший результат достигается при проведении этой р-ции без катализаторов; так при взаимодействии 20 час. I с 2 молями II при 20° выход III достигает 76%. 2-хлор- (IV) и 2-бром- (V) тиофены также ацилируются II в амиды (а) 5-хлор- (VI) и 5-бром- (VII)-тиофенкарбоновых-2 к-т с выходами 10—8%. 2-йодтиофен (VIII) реагирует со II с образованием незначительного кол-ва IIIa; ожидаемый амид 5-йодтиофенкарбоновой-2 к-ты при этом не получается. 2-ацетилтиофен бурно реагирует со II при 0°, причем образуются только неидентифицируемые в-ва. Этиловый эфир III не реагирует со II. Технич. метилтиофен (IX), состоящий из смеси 2- и 3-метилизмеров, ацилируется II в амид, т. пл. 108°, гидролизанный в к-ту т. пл. 86°. Аналогично реагирует хлористый оксалил (X) с той разницей, что выход хлорангидрида III (IIIb) несколько ниже, а выходы хлорангидридов VI (VIb) и VII (VIIb) несколько выше выходов соответствующих амидов, образующихся при применении II. При ацилировании VIII действии X выделена 5-йодтиофенкарбоновая-2 к-та (XI); из IX при ацилировании 4 часа X получается хлорангидрид метилтиофенкарбоновой к-ты, выход 60%, т. кип. 122—135°/20 мм, образующий с  $NH_3$  амид, т. пл. 109—112° (из эф.), и гидролизующийся в к-ту, т. пл. 90—95°. К 0,1 л  $CS_2$  последовательно добавляют при —10° 0,5 моля II, 0,5 моля  $FeCl_3$  и 0,5 моля I, через 4 часа смешивают с водой, отгоняют с паром  $CS_2$  и получают IIIa, т. пл. 179° (из вых.). 0,5 моля IV или V смешивают при 20° с 0,6 моля II, оставляют на 48 (38) час. при 20°, добавляют лед, перегоняют с паром и получают VIa, т. пл. 166—168° (из бал.), или VIIa, т. пл. 158—159°, гидролизующиеся в VI, т. пл. 147°, и VII, т. пл. 140°.

0,5 моля I и 0,5 моля X кипятят 60 час. и получают IIIб, выход 36,5%, т. кип. 115–120°/21 мм; аналогично получают VIб, выход 20%, т. кип. 122–127°/16 мм, и VIIб, выход 27%, т. кип. 135–140°/16 мм, гидролизующиеся в VI и VII. Полученный аналогично продукт р-ции VIII и X перегоняют с паром, остаток кипятят с водой и получают XI, выход 5%, т. пл. 133°.

Д. Витковский

8033. Получение 2-метилтианафтена и 2-метилселенонафтена и их ультрафиолетовые спектры абсорбции Мут, Кишш (The preparation of 2-methylthianaphthene and 2-methylselenonaphthene and their ultraviolet absorption spectra. Muth B. R., Kiss A. I.), J. Organ. Chem., 1956, 21, №5, 576–578 (англ.) Синтезированы 2-метилтиа-(I) и 2-метилселенонафтен (II) с целью сравнения их УФ-спектров между собой, а также со спектрами тиа-(III) и селенонафтена (IV) соответственно. Показано, что УФ-спектры I и II очень сходны, и что введение СН<sub>3</sub>-группы III и IV в положение 2 вызывает в обоих случаях слабый батохромный сдвиг. Приведены кривые УФ-спектров для I, II, III и IV. о, о-Дитиодибензойную к-ту восстанавливают Fe-опилками, прибавляют Na-соль α-бромпропионовой к-ты (V) и получают о-(о-карбоксифенилмеркапто)-пропионовую к-ту (VI), выход 83%, т. пл. 195° (из воды). Из VI получают 2-метил-3-ацетоксианафтен (VII), выход 76–80%, т. пл. 39–42°. 0,125 моля VII в 54 мл толуола восстанавливают 54 г амальгамы Zn в 40 мл воды, кипятят с СН<sub>3</sub>COOH и HCl (к-той) и получают 2,3-дигидро-2-метилтианафтен (VIII), т. кип. 111–125°/18 мм, 8,5 г VIII нагревают 3 часа при 220° с 1,82 г S, подщелачивают и перегоняют с паром, получают I, т. пл. 51–52°, пикрат. Из эквивалентных кол-в о, о-дисуленодибензойной к-ты и V получают о-(о-карбоксифенилселено)-пропионовую к-ту (IX), выход 72%, т. пл. 212–213° (из воды. СН<sub>3</sub>OH). Смесь 0,014 моля IX нагревают с 1,7 г СН<sub>3</sub>COOK и 4,4 мл (СР<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O при 115°, затем 20 мин. при 135–140° и получают 2-метил-3-оксоселенонафтен (X). К р-ру X в спирте прибавляют 48 г 4%-ной амальгамы Na, через 24 часа отгоняют спирт, подкисляют HCl (к-той), перегоняют с паром и выделяют II, выход 28,2%, т. пл. 63°, пикрат, т. пл. 118,5° (из сп.). Т. Краснова

8034. Выделение тионафтена (бензо-[b]-тиофена) из неочищенной нефти. Рихтер, Вильям, Мейсел (The isolation of thianaphthene (benzo [B]thiophene) from a crude petroleum. Fichter F. P., Williams A. L., Meisel S. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, №10, 2166–2167 (англ.)

Описан способ выделения тионафтена (I) из неочищ. нефти, основанный на наблюдении, что пикрат I почти количественно осаждается в присутствии пикрата нафталена, образуя с последним изоморфную смесь (см. Meyer R., Meyer W., Ber., 1919, 52, 1249). Неочищ. нефть разгоняют, фракцию с т. кип. 104–134°/50 мм, промывают 2 M р-рами NaOH и HCl, хроматографируют в атмосфере N<sub>2</sub> на силикагеле, вымывают СН<sub>3</sub>OH, вновь фракционируют и осаждают в спирте смесь пикратов, т. пл. 151–151,8° (из сп.); 10,5 г смеси перегоняют с паром в присутствии избытка 0,5 M р-ра NaOH, продукт растворяют в 50 мл кипящего СН<sub>3</sub>OH, приливают по каплям 3 г СН<sub>3</sub>COOH в 15 мл воды и 1 мл СН<sub>3</sub>COOH, р-р нагревают 4 часа, образующийся ди-ацетоксимеркуритианафтен (выход 0,49 г) перегоняют с паром с избытком 3 M р-ра HCl и получают I, т. пл. 29,5–30°. Способ применим при 0,0006%-ной конц-ии I в нефти. Д. Витковский

8035. Циклические сульфоны. VI. Синтез и реакции 4-окситиапан-1,1-диоксида. Овербергер, Катчман (Cyclic sulfones. VI. Synthesis and reactions of 4-hydroxythiaepane 1,1-dioxide. Overber-

ger C. G., Katchman A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 9, 1965–1968 (англ.)

Синтезирована и описана 1,1-диоксид 4-окситиапана (I), являющаяся промежуточным в-вом в синтезе тиаэпина; для этого р-цией тетрагидро-1,4-тиапирана (II) с СН<sub>3</sub>N<sub>2</sub> в присутствии BaO (как катализатора для разложения нитрозометилуретана (III)) достигнуто расширение цикла II в 4-кетотиапан (IV); одновременно образуется эпоксид  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CSCH}_2\text{O}$  (V).

IV восстановлен LiAlH<sub>4</sub> или изопропилатом-Al в 4-окситиапан (VI), охарактеризованный в виде ацетата (VIa) и окисленный H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в СН<sub>3</sub>COOH в I, выделенный также в виде ацетата (Ia). Нескольким труднее I получается при каталитич. восстановлении 1,1-диоксид 4-кетотиапана (VII), образующейся при окислении IV H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в среде HCOOH. Ia деацетируется и дегидрируется при нагревании при ~300°, превращаясь с 82%-ным выходом в твердое в-во, т. пл. 83,5–88,5° (из сп.), являющееся, вероятно, смесью 1,1-диоксид Δ<sup>3</sup> и Δ<sup>4</sup>-тетрагидротиаэпинов (VIII), разделение которой кристаллизацией или хроматографированием не увенчалось успехом; если же р-ция проводится в более мягких условиях, то кристаллизацией из спирта удается выделить изомер с т. пл. 107–112°; при дегидрировании VIII SeO<sub>2</sub> или взаимодействии VIII с надуксусной к-той получен с незначительным выходом моноолефин, т. пл. 114–115°, превращающийся при действии N-бромсукцинимид в присутствии перекиси бензола в монобромид, т. пл. 92–93°; при бромировании VIII в СН<sub>3</sub>COOH на холоду 1 моле Bг<sub>2</sub> образуется смесь изомерных 1,1-диоксид дибромтиаэпанов (IX), перекристаллизацией которой из CCl<sub>4</sub> выделен изомер с т. пл. 132–134°; при кипячении (2 часа) с пиридином IX теряет HBr, причем образуется с 31%-ным выходом винилбромид, т. пл. 142–144° (из сп.); при р-ции IX в бензоильном р-ре с NH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> также отщепляется HBr, в виде NH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·HBr. Бромированием VII в горячей СН<sub>3</sub>COOH 2 молями Bг<sub>2</sub> получена с 90%-ным выходом 1,1-диоксид 3,5-дибромтиаэпанона, т. пл. 156,7–157,7° (из СН<sub>3</sub>COOH). При попытке получения VII р-цией 1,1-диоксид тетрагидро-1,4-тиапирана (X) с СН<sub>3</sub>N<sub>2</sub> выделен с незначительным выходом только дисульфоксид V (Va), т. пл. 173–174° (после возгонки); диазотирование ацетата (XIa) 1,1-диоксид 4-аминометилтетрагидротиапиранола-4 (XI) (полученного конденсацией X с СН<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> в присутствии C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa и каталитич. восстановлением образующегося 1,1-диоксид 4-нитрометилтетрагидротиапиранола-4 (XII)) в 10%-ном р-ре СН<sub>3</sub>COOH также привело к получению Va, выход 67%, и незначительного кол-ва VII. Кипячением Va с разб. р-ром H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> получена 1,1-диоксид 4-оксиметилтетрагидротиапиранола-4 (XIII). К р-ру 1 моля II в 250 мл СН<sub>3</sub>COOH, подщелоченному BaO, добавляют 1 моль III и, одновременно, 2–3 г BaO, размешивают 1 час, отгоняют р-ритель, остаток смешивают с эфиром, отделяют осадок, р-р перегоняют и получают V, выход 40%, т. кип. 58–63°/1,5 мм, т. пл. 50–52°, и IV, выход 42%, т. кип. 72–75°/1,5 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5299, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1351; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 189,5–191° (из сп.). К 0,16 моля LiAlH<sub>4</sub> в 0,3 г эфира приливают по каплям 0,384 моля IV в 0,1 г эфира, размешивают 1 час, приливают воду и получают VI, выход 90%, т. кип. 78–80°/1,25 мм, n<sub>D</sub><sup>24</sup> 1,5379, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1305; VIa, выход 91%, т. кип. 80–82°/2,1 мм, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4998. При восстановлении IV по Пондорфу выход VI 71,3%. К 0,28 моля VI в 0,3 г СН<sub>3</sub>COOH постепенно при охлаждении приливают 65 мл 30%-ного р-ра H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, оставляют на 12 час. при 20°, нагревают 3 часа при 100°, отго-





Установлено, что в-во (I), образующееся при окислении 2,5-дифенил-1,4-дигидиена (II) (ср. РЖХим, 1954, 25240) является молекулярным комплексом II и 2,4-дифенилтиофена (III), существующим только в твердом состоянии. Аналогичный комплекс, т. пл. 111—112° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), II образует и с 2,4-дифенилфураном, но не с 2,5-дифенилтиофеном, из чего сделан вывод, что комплексобразование зависит скорее от положения  $\text{C}_6\text{H}_5$ -групп, чем от вида гетероатома. К 7,45 г II в 100 мл этилацетата (IV) добавляют по каплям при кипячении 12 мл 40%-ной надуксусной к-ты (V), кипятят еще 3—4 мин., отгоняют IV, одновременно добавляя *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  (VI); получают I, выход 70%, т. пл. 126—128° (из VI). I получают также с колич. выходом при упаривании р-ра 58 мг II и 51 мг III в 10 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  и добавлении VI. Окисление I при помощи V или бромирование N-бромсукцинимидом (VII) в среде  $\text{CCl}_4$  (5 дней, ~20°, над твердым NaOH) приводит соответственно к моносульфону II (VIII), т. пл. 152—154° (из сп.), и дибромпроизводному II, т. пл. 164—165° (из сп.-бэл.), получаемым также непосредственно из II в аналогичных условиях. При обработке спирт. р-ра I  $\text{HgCl}_2$  и насыщ. р-ром  $\text{CH}_3\text{COONa}$  получают хлормеркурпроизводное III. Из конц. р-ра I в  $\text{C}_6\text{H}_6$  хроматографированием на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (вымывают смесь  $\text{C}_6\text{H}_6$  и петр. эф.) выделены I и III. VIII не разлагается при нагревании до 200°, при кипячении с лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а также при кипячении с II и лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , что опровергает ранее предложенный механизм окисления II (см. РЖХим, 1956, 823). Из II (10 г оставляют на 5 дней с 5,5 г VII, несколькими мг  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$  и 250 мл  $\text{CCl}_4$ ) получают монобромпроизводное II, выход 6,8 г, т. пл. 85,5—86,5° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

8038. Реакции карбонилирования и гидроформилирования некоторых производных индола. Шоу, Тайсон (The carbonylation and hydroformylation reactions with certain indole derivatives. Shaw John T., Tyson Floyd T., J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 11, 2538—2540 (англ.))

Исследовано взаимодействие К-производных 2-метил-(I), 2-фенил-(II), 2-*n*-толил-(III), 2-(*n*-метоксифенил)-(IV) и 3-метил-(V)-индола со CO при высоком давлении и т-ре. Из I получен 2-метилиндолальдегид-3 (VI) с выходом 56%, III и IV дали следы соответствующих альдегидов, а II и V не реагировали с CO. Найдено, что N-формилиндолин (VII) обладает формилирующим свойством и при действии на индол (VIII) дает индолальдегид-3 (IX). Изучена также р-ция гидроформилирования I, II, VIII, N-метил-, N-фенил-, N-ацетил- и 3-аллилиндола (X) действием CO при 130° и 231 ат в присутствии  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . Р-ции с VIII и X сопровождаются падением давления и в первом случае 44% VIII остается неизменным. I и II были восстановлены над  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  при 180° и 231 ат в 2-метилиндолин, выход 26%, т. кип. 225—227°; пикрат, т. пл. 157—158°, и 2-фенилиндолин, выход 9%; хлороплатинат, т. пл. 190—191°. 0,1 моля К-соли I растворяют в 50 мл диметилформамида, с помощью CO создают давление при 20° до 415 ат и нагревают до 150°; через 2 часа охлаждают и выделяют VI, т. пл. 201—202° (из воды); пикрат, т. пл. 181—182°. В 0,2 моля индолина (XI) растворяют 0,1 моля К-производного XI, создают давление  $\text{CO}$  40,8 ат, нагревают 1 час при 150°, охлаждают и выделяют XII, выход 15,2 г, т. пл. 62—63° (из петр. эф.). Кипятят 2 г VII с 25 мл 5%-ного р-ра КОН в течение 30 мин., получают 1,5 г XI; пикрат, т. пл. 173—174°. От смеси 0,51 моля XI, 48 г 92—93%-ной  $\text{HCOOH}$  и 1000 мл толуола отгоняютazeotropicную смесь (~800 мл толуола); остаток перегоняют, собирают фракцию 115—117°/2 мм и получают VII, выход 64,3 г. К 0,0408 моля VII в 60 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$  при 0° прибавляют 0,0408 моля  $\text{POCl}_3$  и через 3 мин. вносят 0,0342 моля VIII,

через 25 мин. (0°) добавляют 0,0708 моля  $\text{CaCO}_3$  и кипятят 30 мин. По охлаждении прибавляют 5 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в 27 мл воды, удаляют р-ритель и выделяют IX, выход 24%, т. пл. 193—195°. Т. Краснова

8039. О производных гидразина и гидроксиламин. Сообщение V. Реакция оснований Манниха с фенилгидразином. Тезинг, Виллерзинн (Über Hydrazin- und Hydroxylamin-Derivate. V. Mitteilung: Die Umsetzung von Mannich-Basen mit Phenylhydrazin. Thesing Jan, Willersinn Carl-Heinz, Chem. Ber., 1956, 89, № 5, 1195—1203 (нем.))

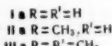
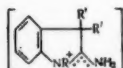
При р-ции оснований Манниха, полученных из фенолов, напр. 1-анилино-(Ia) или 1-диметиламино-(Ib)—метилнафтолов-2 с фенилгидразином (II) получается симметричный N-фенил-N'-(2-оксинафтил-1-метил)-гидразин (III), образующийся также при восстановлении  $\text{LiAlH}_4$  фенилгидразона 2-оксинафталальдегида-1 (IV), чем устанавливается его строение; при взаимодействии же II с метосульфатом триметилскатиламмония (V) получен несимметричный N-фенил-N-скатилгидразин (VI). Несимметричность VI доказана неидентичностью его с N-фенил-N'-скатилгидразином (VII), т. пл. 120—121°; бензойное производное, т. пл. 186—187° (из сп.), полученным с 99,3%-ным выходом гидрированием  $\text{LiAlH}_4$  в эфирной среде фенилгидразона β-индолальдегида. VI разлагается к-тами с образованием аморфного продукта; алкилирует N,N-диметиланилин (VIII) в кислом р-ре в N,N-диметил-*n*-скатиланилин (IX). VI не гидрируется  $\text{LiAlH}_4$ , образует с кетоном в эфирном р-ре N'-ацетильное производное (VIa) и окисляется *n*-бензохиноном (X) при —20° в 1,4-дифенил-1,4-дискатилтетрацен-2 (XI), который, также как и VI, при действии на VIII дает IX; при попытке бензоилирования VI  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  в пиридине получены N-фенил-N'-бензоил- и N,N',N'-трибензоилфенилгидразины; при бензоилировании VI в  $\text{CH}_3\text{OH}$  образуются неидентифицированные в-ва. VI реагирует с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  (XII) в спирт. р-ре, причем получают 1, 2, 3, 4-тетрагидро-2,4-дифенилпиридазо-(4,5-в)-индол (XIII), образующийся также при взаимодействии V с фенилгидразином XII (XIIa) в водн. ацетоне в присутствии щелочи. XIII не гидрируется  $\text{LiAlH}_4$ , имеет два активных N-атома и распадается при действии  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  в пиридине, причем образуется фенилгидразон N-бензоилбензальдегида, выход 99%, т. пл. 115,5—116,5° (из 60%-ного  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Р-р 7 ммоль Ia и эквивалентного кол-ва II в 15 мл спирта оставляют на 2 дня в холодильнике, концентрируют, подкисляют 20 мл 2 н. р-ра HCl и извлекают эфиром III, выход 28,6%, т. пл. 207—208° (разл.; из хлф.). 1,01 г Iб и 0,56 г II в 20 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  нагревают (2 часа при 50°) в атмосфере  $\text{N}_2$  и получают III, выход 0,107 г. 1,99 ммоль IV в 0,3 л эфира и 11 ммоль  $\text{LiAlH}_4$  кипятят 4 часа и выделяют III, выход 89,5%. К р-ру 14,3 г V и 5,15 г II в 125 мл воды приливают (25 мин., 20°) 72 мл 2 н. р-ра NaOH и получают VI, выход 11,2 г, т. пл. 116—117° (из сп.). 5 ммоль V и 5 ммоль II в 20 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  нагревают 75 мин. при 50°, р-р выпаривают при 50° в атмосфере  $\text{N}_2$  досуха, остаток извлекают циклогексаном, смешивают с 20 мл воды и извлекают эфиром VI, выход 47,3%. К 2 ммольям в VI в 0,1 л эфира приливают 0,036 моля кетена, отгоняют эфир и получают VIa, выход колич., т. пл. 177—178° (из эф.). К р-ру 0,1 моля VIII в 25 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  приливают (20 мин., 0°) 5 ммоль VI в 20 мл смеси тетрагидрофурана (XIV) со спиртом (1 : 1), оставляют на 12 час., смешивают с 150 мл воды и 20 мл 5 н. р-ра HCl, извлекают эфиром, подщелачивают 2 н. р-ром NaOH, отгоняют с паром VIII и получают IX, выход 96%, т. пл. 143,5—144° (из циклогексана и сп.). При аналогичной р-ции из VII получают в-ва неустановленного строения, выход 22%,

т. пл. 206—207° (разл.; из сп.), и выход 1,4%, т. пл. 193—194° (разл.; из бал.). К 0,02 моля VI, в 0,2 л  $\text{CH}_3\text{OH}$  приливают в течение 35 мин. при  $-20^\circ$  0,02 моля X в 0,2 л  $\text{CH}_3\text{OH}$ , размешивают 2 часа при  $-20^\circ$  и отделяют XI, выход 61,5%, т. пл. 177,5° (разл.; из XIV-сп., 1:2). Р-р 0,2 г VI и 0,09 г XII в 2 мл спирта оставляют на 4 часа при  $20^\circ$  и отделяют XIII, выход 91,6%, т. пл. 142—143° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); или к 2,5 ммольа XIIа и 2,5 ммольа V в 140 мл воды, ацетона (1:2) приливают смесь 7,5 мл 1 н. р-ра NaOH и 20 мл ацетона, р-р концентрируют в вакууме, смешивают с 0,5 л воды и получают XIII, выход 80%. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 19105.

Д. Витковский 8040. К химии индола. Сообщение 1. О природе «2-аминоиндола» и некоторых его производных. Кербле, Гофман (Beiträge zur Chemie des Indols. 1. Mitteilung. Zur Kenntnis des «2-Aminoindols» und einiger seiner Derivate. K erb le J., Hoff man H.), Helv. chim. acta, 1956, 39, №1, 116—131 (нем.); реэ. англ.)

С целью выяснения строения «2-аминоиндол» (I) получен по ранее описанному методу (Pschorr R., Норре G., Ber., 1910, 43, 2543), т. пл. 165° (после перегонки при  $130^\circ/0,02$  мм; в запаянном капилляре); хлоргидрат, т. пл. 226° (разл.; из горячей воды + ацетон до помутнения), и изучен ряд р-ций и физ. свойств I и его производных. Метилирование I ( $\text{CH}_3\text{J}$ , сп., 12 час.,  $\sim 20^\circ$ ) приводит к 1-метил-2-аминоиндолу (II), т. пл. 57° (после перегонки при  $90^\circ/0,03$  мм выделен втягиванием йодгидрата с водой, эфиром и 2 н. NaOH); йодгидрат (из сп.), т. разл.  $> 260^\circ$ ; хлоргидрат (из йодгидрата обработкой водн. суспензией  $\text{AgCl}$ ), разлагается  $> 260^\circ$ ; пикрат, т. пл. 192° (разл.). Йодгидрат II образуется также при обработке спирт. р-ра о-аминобензилцианида  $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$  (3 дня,  $\sim 20^\circ$ ), выход 94%.

Строение II подтверждено гидролизом хлоргидрата II (вода, 5 час.,  $160\text{--}170^\circ$ ) с образованием 1-метилоксииндола. Дальнейшее метилирование II посредством  $\text{CH}_3\text{J}$  (24 часа,  $\sim 20^\circ$ ) приводит к 1,3,3-триметил-2-аминоиндолу (III); йодгидрат, выход 25%, т. пл. 275—280° (разл.; из сп. + эф.); моногидрат хлоргидрата (из йодгидрата +  $\text{AgCl}$ ), т. пл. 258—260° (разл.); свободное основание III выделено из йодгидрата обработкой водн. NaOH в эфире, перегоняется при  $80^\circ/0,1$  мм. УФ-спектры II и III в одинаковых р-рителях (эф., 90%-ном  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) заметно различаются; в эфирном р-ре II имеет только индольную структуру; в 90%-ном  $\text{CH}_3\text{OH}$  возникает смесь индольной и индолоиновой структур: 4:1, в 50%-ном  $\text{CH}_3\text{OH}$ , содержащем в 1 л 0,1 моля NaOH — 1:1. УФ-спектры I отличаются от II и III. Хлоргидраты I, II и III в воде имеют практически одинаковые УФ-спектры, т. е. структуры солей подобны (Ia, IIa и IIIa). На основании вышеприведенных данных I придано строение 2-аминоиндолина. Строение I—III и их хлоргидратов подтверждается также сравнительным изучением ИК-спектров и данными потенциометрич. титрования в воде, 50%-ном и 90%-ном  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Для диацетильного производного I (IV) с т. пл. 140—142°, которому ранее придавалась неверная ф-ла 2-N-N-диацетамининдола (см. РЖХим, 1955, 2175), принято строение 1-ацетил-2-ацетамининдола (таутомерная структура ацетаминнопроизводного исключена из-за наличия в ИК-спектре линии NH-связи). Эта структура IV подтверждена: 1) образованием 2-ацетаминно-1-метилиндола (V), т. пл. 154—155° (из сп. после возгонки при  $130^\circ/0,05$  мм), при ацетилировании II посредством  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  в условиях аналогичных ацетилированию I с образованием IV. Причем спектры V и



моноацетильного производного (VI), полученного при омылении IV, очень похожи, на основании этого VI придано строение 2-ацетамининдола; 2) образованием 2-ацетаминно-3-ацетилиндола (VII), т. пл. 221° (из сп.), изомерного IV, при ацетилировании VI в условиях ацетилирования I до IV; 3) сравнением УФ-спектров (в сп.) о-аминобензилцианида, о-ацетамидобензилцианида; о-диацетаминобензилцианида; IV, смеси 1-ацетил-3-метилиндола и VI (1:1), 1-ацетил-2-аминоиндола (VIII); VII. Ацилирование I в пиридине посредством  $\text{CH}_3\text{COCl}$  (3 часа) протекает аналогично метилированию; наряду с VII из продуктов р-ции был выделен VIII, т. пл. 178° (из бал.-петр. эф.). Л. Яновская 8041. Синтез азотсодержащих кетонов. V. Прямое ацилирование 3-пиколина. Миллер, Осац, Голдберг, Левин (The synthesis of nitrogen-containing ketones. V. The direct acylation of 3-picoline. Miller Alfred D., Osuch Carl, Goldberg Newton N., Levine Robert), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 3, 674—676 (англ.)

Найдено, что в отличие от р-ции сложных эфиров с 2-пиколином в присутствии  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  (I), когда образуются соответствующие пиколит-2-кетоны, I неэффективен при ацилировании 3-пиколина (II); взаимодействие I с II во всех случаях (в присутствии сложных эфиров или без них) приводит к образованию 2-фенил-5-метилпиридина (III). Кетоны  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH}_2\text{COR}$  (IV) образуются при применении в качестве конденсирующих средств  $\text{NaNH}_2$ ,  $\text{KNH}_2$  и  $\text{Li}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$  (V). К эфирному р-ру 0,2 моля I прибавляют за 10 мин. 0,2 моля II и кипятят 30 мин.; получают III, выход 30,8%, т. кип.  $241\text{--}245^\circ/2$  мм, т. пл.  $137\text{--}139^\circ$  (из петр. эф., т. кип.  $60\text{--}70^\circ$ ). Строение III доказано его окислением в пиридиндикарбоновую-2,5 к-ту (VI). 0,003 моля III растворяют при размешивании в смеси 2 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 125 мл воды, прибавляют в 2 приема при  $75\text{--}85^\circ$  6 г  $\text{KMnO}_4$ , размешивают при этой т-ре еще 5 час., фильтруют, подкисляют фильтрат конц. HCl до pH 1,4, сгущают и оставляют при  $\sim 20^\circ$  на 2 дня; получают VI, выход 50%, т. пл.  $235\text{--}236,5^\circ$  (разл.; не испр.). К р-ру 0,4 моля K в 350—400 мл жидкого  $\text{NH}_3$  прибавляют за 15 мин. 0,4 моля II, размешивают 2 часа, прибавляют за 20 мин. смесь 0,2 моля  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$  и равного объема сухого эфира, размешивают 1 час, добавляют 0,41 моля  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 200—300 мл эфира, нагревают эфирный р-р до начала кипения, выливают на лед, сильно подкисляют конц. HCl и повторно обрабатывают эфиром; водн. слой подщелачивают твердым  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и извлекают  $\text{CHCl}_3$ ; из хлороформного р-ра получают при перегонке 22 г II и 18 г смеси IV ( $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ) (VII) и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$  (фракция  $141\text{--}175^\circ/2$  мм); смесь извлекают эфиром и из эфирного р-ра получают VII, выход 38,2%, т. кип.  $170\text{--}175^\circ/3$  мм, т. пл.  $48,6\text{--}49,5^\circ$  (из петр. эф., т. кип.  $30\text{--}60^\circ$ ); пикрат, т. пл.  $168,6\text{--}169,6^\circ$  (из сп.); оксим, т. пл.  $154,2\text{--}155,2^\circ$  (из сп.- $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Строение VII подтверждено его восстановлением в 3-(2-фенилэтил)-пиридин (VIII) и сопоставлением VIII с аутентичными образцами, полученными при конденсации 3-пиколин-К с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  и при восстановлении VII, синтезированного взаимодействием 3-цианпиридина и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$ . Выход VII при применении  $\text{NaNH}_2$  и V составляет соответственно 10 и 37%. Аналогично указанному выше для VII синтезированы следующие IV (перечислены R, выход в %, т. кип. в  $^\circ\text{C}/\text{мм}$ , т. пл. в  $^\circ\text{C}$ ):  $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ , 31,  $174\text{--}179/4$ ,  $75\text{--}75,6$ ; пикрат, т. пл.  $135,2\text{--}136,2^\circ$ ;  $3\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}$ , 13,  $169\text{--}173/3$ ,  $79,8\text{--}80,6$ ; диникрат, т. пл.  $199,5\text{--}200^\circ$ ;  $4\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}$ , 27,8,  $167\text{--}170/3$ ,  $65,8\text{--}66,8$ ; диникрат, т. пл.  $174,3\text{--}175^\circ$ ; фурил-2, 35,  $157\text{--}160/3$ ; —; пикрат, т. пл.  $158\text{--}158,8^\circ$ ; тиенил-2, 21,7,  $176\text{--}180$ ; —; пикрат, т. пл.  $150\text{--}150,5^\circ$ . Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 32495.

А. Травин



8042. Гуанидины никотиновых кислот. Мамели, Д'Анджели (Guanididi degli acidi nicotinic. Mameli E., D'Angeli F.), Farmaco. Ed. scient., 1956, 11, № 2, 124—138 (итал.).

С целью фармакологич. испытаний действием гуанидина (I) на этиловые эфиры никотиновой (II) и изоникотиновой к-ты (III) получены гуанидины никотиновой (IV) и изоникотиновой к-ты (V). Для сравнения приготовлены также некоторые производные гуанидина. При испытаниях на *M. Tuberculosis* H37RV IV, V и гуанидиновая соль изоникотиновой к-ты (VI) проявили активность при разбавлении 1 : 1000. Против того же штамма гуанидиновые соли бензойной и салициловой к-т активны при конц-ии 1 : 10000, а бензилгуанидин, нитрогуанидин, никотинат (VII), хлоридрат, фосфат, нитрат, сульфат и оксалат гуанидина совершенно неактивны. Все указанные в-ва неактивны по отношению к *E. coli* и *Staphylococcus aureus*. К 1 моллю III при 40° добавляют 1,06 моля 38%-ного спирта, р-ра I, нагревают 3 часа при 50°, оставляют на 3—7 дней, отделяют центрифугированием V, выход 40%, т. пл. 231° (из абс. сп.), хлоридрат, т. пл. 210—211° (из абс. сп.), монопикрат, т. пл. 220—221° (разл., из абс. сп.), дипикрат, т. пл. 244—246° (из сп.); из маточного р-ра после отделения V выделяют VI, т. пл. 160—161° (осаждение эфиром из спирта, р-ра), которую получают также действием на водн. р-р 1 моля карбоната I 2 молей изоникотиновой к-ты, фильтрованием и упариванием фильтрата в вакууме. IV получают аналогично V, реакционную смесь разбавляют 2—3 об. спирта, насыщают CO<sub>2</sub>, фильтрат выпаривают, остаток — смесь IV и VII, которую хроматографируют на бумаге (р-ритель бутадиол-20%-ный NH<sub>3</sub>-вода; 100 : 2 : 19; проявление хроматограммы реактивом Вебера: 10%-ный K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>; 10%-ный Na<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>5</sub>NO; 10%-ный NaOH; вода; 1 : 1 : 1 : 9; R<sub>f</sub> 0,12—0,14 и 0,52, окраска кирпично-красная и красно-фиолетовая) или на колонке с целлюлозой, т. пл. IV-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 171—172° (из ацетона-бэл). Для сравнения проведена хроматография на бумаге следующих в-в: (даны в-во, R<sub>f</sub>, окраска пятна): IV, 0,57—0,66, розово-фиолетовая; хлоридрат IV, 0,57 розово-фиолетовая; мол. соединение 1 моля никотиновой к-ты (VII) и 2 молей хлоридрата IV (IX), 0,14, 0,57, розово-фиолетовая и зеленая; VII, 0,13—0,18, красно-кирпичная; VI, 0,18, розовая; V, 0,57, розово-фиолетовая; хлоридрат бензилгуанидина (т. пл. 211—212°), 0,79, розово-фиолетовая; хлоридрат I, 0,22, кирпично-красная. VI, т. пл. 178—179° (из абс. спирта осаждение эфиром), получается побочно при синтезе IV или аналогично VI из карбоната I и VIII. Монопикрат IV, т. пл. 207—209° (из сп.); бишпикрат IV, монопикрат, т. пл. 120—125° (из воды), безводн. бишпикрат, т. пл. 190°; дихлоридрат, IV (из монопикрата и 38%-ной HCl, выход 74%), т. пл. 264—270°; монохлоридрат (из дихлоридрата и точного кол-ва Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), т. пл. 188—190°. При действии 10%-ной HCl на смесь IV и VII, полученную при р-ции I с II, образуется IX, т. пл. 144—145° (из абс. сп.), строение которого подтверждено хроматографированием на бумаге, ИК-спектром (приведена кривая), синтезом из VIII и дихлоридрата IV, а также образованием монопикрата IV при действии VIII на IX. Л. Яновская

8043. 2-Пиридиновый аналог демерола. Даммел, Ринкл, Мошер (The 2-pyridyl analog of demerol. Dummel Robert J., Winkle Walter, Mosher Harry S.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 9, 1936—1937 (англ.).

Синтезирован 1-метил-4-(пиридил-2)-4-карбометилпиперидин (I) — 2-пиридиновый аналог демерола

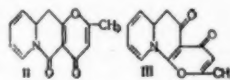
(меперидина). Конденсацией 2-пиридилацетонитрила (II) с ди-(2-хлорэтил)-метиламином (III) получают 1-метил-4-(пиридил-2)-4-цианоиперидин (IV). Действием конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> IV гидролизуют в 1-метил-4-(пиридил-2)-4-карбометилпиперидин (V), который превращают в I. 2-пиколил-Li (из 4,3 атома Li, 2 молей C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br и 2 молей 2-пиколина) прибавляют к эфирной суспензии сухой CO<sub>2</sub> в атмосфере N<sub>2</sub>, полученную пасту растворяют в сухом CH<sub>3</sub>OH и насыщают при 10° HCl до растворения осадка и расслоения р-ра; смесь упаривают под вакуумом и перегонкой выделяют метиловый эфир 2-пиридилацетонитрила (VI), выход 50%, т. кип. 74—78°/2 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5070—1,5092; пикрат, т. пл. 141—142,5° (из сп.). 0,531 моля VI растворяют в 2,28 мл конц. NH<sub>4</sub>OH и через 2 дня (20°) выделяют 2-пиридилацетамид (VII), выход 81,7%, т. пл. 120—122° (из ацетона); пикрат, т. пл. 155—157° (из сп.); хлоридрат, т. пл. 185—186°. Из 75 г VII получают II, выход 79%, т. кип. 76—77°/2 мм, т. пл. 23—25,5°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5224; пикрат, т. пл. 155—157° (из сп.). К р-ру 0,565 моля II и 0,565 моля III в 750 мл толуола частями прибавляют суспензию 1,23 моля NaNH<sub>2</sub> в 100 мл толуола и 1 г октаоата-Al, кипятят 1 час и выделяют IV, т. кип. 120—122°/1,5 мм, т. пл. 44—45,5° (из гексана); хлоридрат, т. пл. 182—183,5°; йодметилат, т. пл. 235—236°; пикрат, т. пл. 203—208° (из сп.). Растворяют 0,128 моля IV в 0,96 моля конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, через 2 дня (20°) выливают на лед, при 0° прибавляют 150 мл 28%-ного NH<sub>4</sub>OH и получают V, выход 94,4%, т. пл. 160—161,5° (из толуола); хлоридрат, т. пл. 240—242,5°, йодметилат, т. пл. 206—209°; пикрат, т. пл. 195—198° (из сп.). Р-р 0,119 моля V в 500 мл CH<sub>3</sub>OH насыщают HCl при 10°, кипятят 8 час. и упаривают в вакууме. Остаток обрабатывают 50 мл охлажд. насыщ. р-ра Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 10 мл 25%-ного NaOH и выделяют I, выход 34,2%, т. кип. 119—129°/1 мм, т. пл. 45—47°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5248; хлоридрат, т. пл. 193—193,5° (из хлф.-гексана); пикрат, т. пл. 197—199,5° (из сп.); йодметилат, т. пл. 196—198,5° (из сп.-эф.). При попытке непосредственного превращения IV в 1-метил-4-(пиридил-2)-4-карбометилпиперидин в результате гидролиза и декарбометилирования получается 1-метил-4-(пиридил-2)-пиперидин, т. кип. 83—84°/1,3 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5268; хлоридрат, т. пл. 201—205°; йодметилат, т. пл. 187—188°; пикрат, т. пл. 212—215°.

Т. Краснова

8044. Реакция кетена с пиридином. Берсон, Джоне (The reaction of ketene with pyridine. Berson Jerome A., Jones William M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 8, 1625—1631 (англ.).

Показано, что аддукт (I) пиридина с кетеном (см. Wollenberg, Ber., 1934, 67, 1675) имеет строение (II) или (III). Предложена схема образования I: пиридин → 1, 2, 3, 4-тетрагидрохинолизиндион-2,4 → 1, 2, 3, 4-тетрагидро-3-ацетоацетилхинолизиндион-2, 4 (IV) → I.

I уже при перекристаллизации диспропорционирует на сильно флуоресцирующий дегидро-I (V) и бесцветной дигидро-I (VI). В слегка охлаждаемую смесь 25 мл пиридина и 70 мл абс. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> за 2 часа пропускают 1,2 моля кетена, затем смесь кипятят 6 час., охлаждают, получают I, выход 12—15 г, т. пл. 205—207° (разл.; из абс. CH<sub>3</sub>OH). 5 г I, 75 мл n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH и 0,1 г 30%-ного Pd/C кипятят 6 час. в токе N<sub>2</sub>, фильтруют, упаривают в вакууме досуха, остаток в CHCl<sub>3</sub> хроматографируют на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, получают 3,0 г V, т. пл. 206—207,5° (разл.; из сп.); хлоридрат, т. разл. 173—180 (из разб. HCl). 1,96 г I в 150 мл спирта гидрируют над 0,1 г Pd, после обычной обработки получают 1,85 г VI, т. пл. 240—242° (из сп.). Спирт. р-р I выдерживают



~12 час. над Pd в атмосфере  $N_2$ , получают смесь V и VI. 1,0 г I в 25 мл 5%-ного NaOH нагревают при ~100° до полного растворения, охлажд. р-р подкисляют 5%-ной HCl (к-той), получают 0,83 г IV, т. пл. 126—127° (из ацетона-лигр.). Аналогично (3%-ный NaOH) из 0,6 г V получают 0,5 г дегидро-IV (VII), т. пл. 132—133,5° (из лигр. и этилацетата), а из 0,1 г VI — 0,09 г дегидро-IV (VIII), т. пл. 120—120,5° (из ацетона). IV нагревают 10 мин. при 135°, получают I; аналогично, при нагревании VIII при 140° образуется дегидро-I. 0,75 г VII в 10 мл конц. HCl кипятят 30 мин., разбавляют 50 мл воды, извлекают  $CHCl_3$  и после обычной обработки получают 0,275 г V. 0,4 г IV в 10 мл 10%-ного  $Ba(OH)_2$  нагревают при ~100° 3 часа, охлаждают, фильтруют, подкислением выделяют 0,15 г 1, 2, 3, 4-тетрагидро-3-ацетилхинолизиндиона-2,4 (IX), т. пл. 56—57° (из лигр.). 1,5 г V и 20 мл 5%-ного NaOH нагревают 1 час при ~100°, охлаждают, подкислением выделяют 0,98 г 2,3-дигидро-3-ацетилхинолизиндиона-2,4 (X), т. пл. 194,5—195° (разл., из сп.), 0,52 г X в 50 мл этилацетата гидрируют над Pt (из 0,05 г  $PtO_2$ ) и выделяют 0,37 г 2, 3, 5, 6, 7, 8-гексагидро-3-ацетилхинолизиндиона-2,4 (XI), т. пл. 104—104,5° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 214—215° (из абс. сп.). 1 г X в 50 мл  $CH_3COOH$  + немного конц. HCl гидрируют над Pt (из 0,083 г  $PtO_2$ ) ~10 час., фильтруют, упаривают в вакууме, остаток обрабатывают 10 мл 5%-ного  $NaHCO_3$ , извлекают  $CHCl_3$  и получают 0,70 г 2, 3, 5, 6, 7, 8-гексагидро-3-этилхинолизиндиона-2,4 (XII), т. пл. 230—231° (из сп.). Нагревают смесь 1,16 г X и 5 г Zn-пыли, отгоняется  $\alpha$ -пиколлин. Приведены  $\lambda_{max}$  ИК- и УФ-спектров I, IV—XII.

А. Гуревич  
8045. О получении 6-моногалогидметилхинолинов.

Дуго́вкин Б. П., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 6, 1733—1736

Получены 6-хлор-(I) и 6-бромметилхинолины (II) и йодгидрат 6-йодметилхинолина (III). 6 г 6-хинолилкарбинола (IV), полученного по методу Родинова—Беркенгейма (Ж. общ. химии, 1944, 14, 501, 1126), и 34 мл конц. HCl нагревали 7 час. в запаянной трубке при 135—140°, нейтрализовали содой, осадок промывали водой и экстрагировали легким бензином, получен I, выход 80,6%, т. пл. 70° (из эф.); I-HCl, т. пл. 181—182° (из безводн. сп.); пикрат, т. пл. 206° (из лед.  $CH_3COOH$ ). Аналогично получен II (нагревание при 120—130°, 4,6 г IV с 25 мл воды насыщ. HBr), выход 54,5%, т. пл. 74—75° (из бз.); пикрат, т. пл. 198° (из лед.  $CH_3COOH$ ); II-HBr, т. пл. 201° (из сп.). Взаимодействием (1,5 часа) 2,5 г I в 10 мл безводн. ацетона с 2,5 г NaJ в 20 мл ацетона получен III, выход 21,5%, т. пл. 204—205° (из эф.); пикрат, т. пл. 198° (из сп.). При действии спирт. р-ра  $CH_3ONa$  (из 0,4 г Na в 10 мл  $CH_3OH$ ) на 3 г I в 15 мл  $CH_3OH$  образуется 1,7 г метилового эфира I (V), масло; пикрат, т. пл. 175—176° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 183° (из лед.  $CH_3COOH$ ). Из 0,7 г V и 15 мл  $CH_3J$  (75—80°, 15 мин.) получен йодметилат V, выход 74,8%, т. пл. 138—139° (из абс. сп.). Аналогично получен этиловый эфир I (VI); пикрат, т. пл. 175—176° (из сп.); хлораурат, т. пл. 175° (из лед.  $CH_3COOH$ ). Из 0,75 г VI и 1,5 мл  $CH_3J$  получено 91% йодметилата VI, т. пл. 118—119° (из диоксана + абс. сп.). 13,6 г I в 50 мл  $C_2H_5OH$ , 5,1 г KCN в 5 мл воды нагревали 1 час при 80°, после добавления воды и выщелачивания NaCl экстрагировали эфиром, получено 23,3% нитрида 6-хинолилуксусной к-ты (VII), т. пл. 81,5° (из воды); пикрат, т. пл. 217,5° (из лед.  $CH_3COOH$ ); йодметилат получен нагреванием 0,3 г VII и 1 мл  $CH_3J$  (100°, 30 мин.), выход 0,45 г, т. пл. 167—168° (из сп.).

О. Михайлова

8046. Изучение синтеза производных диоксидов дифенилена. XXI. Томи́та, Накано, Хиран XXII. Синтез 7,8-фенилендиоксидхинолина.

Фудзита, Гото (Diphenylene Diokide 誘導体の合成研究・第21報・Diphenylene Dioxideの合成・富田眞雄・中野立彦・平井健太郎・第22報・7,8-Phenylene dioxyquinolineの合成・藤田榮一・後藤禮興)・薬学雑誌・Якугаку даэсси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, 74, №9, 934—937, 1955, 75, №1, 28—30 (япон.; рез. англ.)

Сообщение XXI. Р-р 5 г К в 30 мл спирта обрабатывают 24 г о-Br $C_6H_4$ ОН в 20 мл спирта, спирт удаляют в вакууме, к остатку добавляют по 1 г Си и  $(CH_3COO)_2$  Си, нагревают 20—30 мин. при 150—170° и 0,5—1,5 часа при 210—220°, извлекают эфиром, промывают 5%-ным NaOH, удаляют эфир, получают 43—53% неочищ. диоксид дифенилена (I), т. пл. 110—116°. Перекристаллизация из ацетона дает 32—40% чистого I, т. пл. 119°, выход неочищ. I в описанной р-ции, но без  $(CH_3COO)_2$  Си, достигает 51—65%. Р-р 2,25 г КОН в  $CH_3OH$  обрабатывают 6,9 г о-Br $C_6H_4$ ОН, р-ритель удаляют в вакууме, остаток нагревают 1,5 часа при 142° с 0,5 г Си, получают 13,6% неочищ. I. Аналогично, нагревая 3 часа при 190—200° 6 г о-Br $C_6H_4$ ОН, 1,07 г К, 0,5 г Си и 0,5 г  $(CH_3COO)_2$  Си получают 0,2 г неочищ. I. Chem. Abstr., 1955, 49, №16, 10964 K. Katsuta.

Сообщение XXII. Синтезирован 7,8-фенилендиоксидхинолин (II) по Ульману из о-бромфенола и 7-оксид-8-бромхинолина, полученного бромированием 7-оксидхинолина. II не удается получить тем же путем из о-Br $C_6H_4$ Br $_2$  и хинолинидиола-7,8. Сообщение XX см. РЖХим, 1954, 42964. Т. Амбруш

8047. Реакция N-хлорацетилизатина со щелочью. Прайс, Смит (The reaction of N-chloroacetyl-satin with alkali. Price J. R., Smith L. W., Austral. J. Chem., 1956, 9, №1, 139—140 (англ.))

Показано, что при обработке N-хлорацетилизатина (I) NaOH в отличие от данных, приведенных ранее (ср. Huntress, Bornstein, J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 745), 55—65% I гидролизуются с образованием изатина, и с выходом ~15% образуются 4-оксидхинолон-2 (II) и 3-оксидхинолон-2 (III). Р-ция идет, вероятно, по схеме: о-НООССОС $C_6H_4$  NHCOCH $_2$ Cl → о-Br $C_6H_4$  NHCOCH $_2$ Cl

(Cl)C(OH)COOH → о-Br $C_6H_4$  NHCOCH $_2$ CHO → II + III.

А. Гуревич

8048. Новый метод восстановления оксидов третичных ароматических аминов. II. Реакция N-оксид пиридина, хинолина и диметиланилина с треххлористым фосфором. III. Реакция оксид 4-нитропиридина с треххлористым фосфором. IV. Реакция оксид 4-нитрохинолина с треххлористым фосфором. V. Реакция оксид 4-замещенных пиридина и хинолина, содержащих активный атом водорода, с треххлористым фосфором. VI. Восстановление оксидов ароматических третичных аминов с треххлористым фосфором. VII. Восстановление оксидов ароматических аминов трифенилфосфитом. Хамана (Pyridin系アミンオキシドの一新脱オキシ反応・第2報・Pyridin-N-oxyl, Chinolin-N-oxyl及びDimethylanilin-N-oxylとPCl $_3$ との反応・第3報・4-Nitropyridin-N-oxylとPCl $_3$ との反応・第4報・4-Nitrochinolin-N-oxylとPCl $_3$ との反応・第5報・活性水素を有する4置換ピリジンNオキシド及び4置換ヒノリンNオキシドとPCl $_3$ との反応・第6報・三臭化磷によるPyridin系アミンオキシドの脱オキシ反応・第7報・TriphenylphosphitによるPyridin系アミンオキシドの脱オキシ反応・漢名政和), 薬学雑誌, Якугаку даэсси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, №2, 121—123; 123—126; 127—130; 130—134; 135—138; 139—145 (япон.; рез. англ.)

Сообщение II. При прибавлении PCl $_3$  к р-ру оксид пиридина (I) или хинолина (II) в  $CHCl_3$  или этилацетате с выделением тепла образуются соответствующие третичные амины (III—IV). Выход III в  $CHCl_3$  (20°, 2,5 часа) 48%, при нагревании 30 мин. выход III 90%

при нагревании 1 час выход IV колич. В этилацетате (20°, 2 часа) выход III 96%, выход IV (10°, 1 час) колич.; в эфире при нагревании 1 час выход III 68,5% (21,4% непрореагировавшего I) и IV 57% (24% непрореагировавшего II). 1 г II в 5 мл HCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и 1,5 мл PCl<sub>3</sub> в 10 мл HCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> нагревают 2 часа, выход IV 30% (70% исходного II); из 1 г C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(=O)-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в 20 мл CHCl<sub>3</sub> при 0° и 1,3 мл PCl<sub>3</sub> (перемешивание 20 мин., ~20°) после упаривания в вакууме, прибавления ледяной воды и р-ра NaOH извлечено C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 0,4 г C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; пикрат, т. пл. 157—158°.

Восстановление оксией аминов не сопровождается побочным образованием хлор- или оксипроизводных.

**Сообщение III.** При р-ции окиси 4-нитропиридина (V) с PCl<sub>3</sub> образуются в зависимости от условий 4-нитропиридин (VI), 1-(пиридил-4)-(1Н)-пиридон-4 (VII) или 4-ClC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N(VIII). 1 г V в 20 мл этилацетата перемешивают 30 мин. (~20°) с 0,8 мл PCl<sub>3</sub>, выделено 0,6 г VI и 0,2 г V. Нагреванием 0,5 г V, 0,8 мл PCl<sub>3</sub> и 10 мл этилацетата 30 мин. при 65—70° получено 0,3 г VI и немного VII, т. пл. 171—172°. К 9 мл PCl<sub>3</sub> и 100 мл этилацетата прибавляют постепенно 5 г V, нагревают 10 мин. при 70—75°, выделено 3,3 г VI и 0,4 г VIII; пикрат, т. пл. 138—139°; в качестве р-рителя пригоден и CHCl<sub>3</sub>, но не CS<sub>2</sub> и диоксан. 0,7 г VII и 2 г C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>·HCl в 4 мл спирта нагревают 4 часа, после отгонки спирта, прибавления 10%-ной HCl, добавления к фильтрату р-ра NaOH и отгонки анилина с паром получено 0,2 г 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHCS<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N (IX), т. пл. 173,5—174°; пикрат, т. пл. 190°; маточный р-р от IX упаривают в вакууме, извлекают спиртом и горячим ацетоном 0,1 г 4-(1Н)-пиридон-4·H<sub>2</sub>O (X), т. пл. 65° (очистка на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); пикрат, т. разл. 236°, в остатке 0,4 г VII. Нагревают 0,5 г VII и 8 мл 10%-ной HCl в запаянной трубке 7 час. при 160—170°, упаривают в вакууме, из остатка извлечено 0,5 г X. Нагревают 0,5 г VII и 10%-ный NaOH в запаянной трубке (8 час., 150—160°), выделено 0,1 г 4-NH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N, т. пл. 156—157°, пикрат, т. пл. 212°, и 0,1 г X.

**Сообщение IV.** К продукту р-ции окиси 4-нитропиридина (XI) с PCl<sub>3</sub> в р-рителе прибавляют ледяную воду, р-р NaOH, извлекают р-рителем и CHCl<sub>3</sub>, отгоняют с паром 2,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N (XII), т. пл. 63—65°, подщелачивают NaOH, отгоняют с паром 4-ClC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N (XIII), т. пл. 31°; пикрат, т. разл. 217°; маточный р-р извлекают CHCl<sub>3</sub> и встряхивают с 5%-ным NaOH, выделена окись XIII (XIV), т. пл. 132—133°; после прибавления к маточному р-ру NH<sub>4</sub>OH извлекают CHCl<sub>3</sub> 4-хлоркарбостирил (XV), т. пл. 245—247° (разл.). Приведены р-ритель, число молей PCl<sub>3</sub>, условия р-ции, выходы XIII, XIV, XII и XV в %, выделенный исходный XI в %: CHCl<sub>3</sub>, 4, нагревание 1 час, 81,5, —, —, —, —; CHCl<sub>3</sub>, 3, 5 мин. при 0° и 15 мин. при 30°, 71, —, 9,6, 9,5, —; CHCl<sub>3</sub>, 4, смешение при 0° и 1 час при 62°, 66,3, —, 10,5, 3,2, —; этилацетат, 1, 30 мин. при 10—15°, 21, 16, 1,9, 3,2, 41; этилацетат, 1,5 мин. при 0° и 15 мин. при 30°, 16,3, 37, 2,9, 3,2, —; этилацетат, 2, 5 мин. при 0° и 15 мин. при 30°, 50, 12,7, 11,6, 5,3, —; этилацетат, 2, смешение при 0° и 1 час при 77°, 66,3, следы, 18,25, 2,12, —; CCl<sub>4</sub>, 3, 10 мин. <50°, 34, 5,3, 9,6, 6,3, 49; CCl<sub>4</sub>, 3,1 час при 76°, 72, —, 11,5, 12,7, —.

**Сообщение V.** Изучены продукты р-ции окисей 4-оксипиридина (XVI), 4-оксипиридина (XVII), 4-аминопиперидина (XVIII) и 4-аминопиридина (XIX) с PCl<sub>3</sub>. При действии 4—5 молей PCl<sub>3</sub> на XVI в CHCl<sub>3</sub>, этилацетате, (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O, CCl<sub>4</sub> или диоксане (нагревание 0,5—3 часа) образуется X, выход 30—60%. Нагреванием XVII и 3 молей PCl<sub>3</sub> в CHCl<sub>3</sub> 1 час при 62° получены 4-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N·3H<sub>2</sub>O (XX), выход 36,5%, т. пл. 199—201°, и 30% XIII. При нагревании XVII и 4 молей PCl<sub>3</sub> в (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O 30 мин. выход XX 51%, в CCl<sub>4</sub> получено 25,6% XX и 18,8% XIII. При нагревании XVIII с 3 молями PCl<sub>3</sub> в CHCl<sub>3</sub> 2 часа получен 4-H<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N

(XXI), выход 19,5%, т. пл. 155—156°; кроме того, выделено 70% исходного XVIII; в этилацетате получено 38% XXI и 40% XVIII. При действии 3 молей PCl<sub>3</sub> на XVIII в CCl<sub>4</sub> (нагревание 2 часа) получено 23% XXI и 70% исходного XVIII. В HCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> получено 73,5% диоксид 4,4'-азодиридина, т. пл. 241—242° (разл.); пикрат, т. пл. 183—185° (разл.). При нагревании XIX с 3 молями PCl<sub>3</sub> в CHCl<sub>3</sub> 2 часа получено 22,5% 4-H<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N (XXII), т. пл. 152—154°; пикрат, т. пл. 224°, и 50% исходного XIX; в этилацетате получено 22% XXII и 64% исходного XIX, в CCl<sub>4</sub>—2% XXII и 76% исходного XIX. Обработка XIX (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O с последующей р-цией с PCl<sub>3</sub> в этилацетате ведет к 4-CH<sub>3</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N, выход 38%, т. пл. 174°, и 36% исходного XIX.

**Сообщение VI.** PBr<sub>3</sub> реагирует так же, как PCl<sub>3</sub>, но слабее. Из 1 г I в 10 мл этилацетата при 0° с 2 мл PBr<sub>3</sub> с последующим нагреванием 1 час, выливанием смеси в ледяную воду, прибавлением к водн. слою NaOH и экстрагированием эфиром получено 0,7 г III. 1 г II·2H<sub>2</sub>O нагревают для дегидратации с этилацетатом, остаток в 7 мл этилацетата нагревают 1 час с 3 г PBr<sub>3</sub>, выливают в ледяную воду, извлекают этилацетатом 0,54 г IV, 0,5 г V и 1,1 мл PBr<sub>3</sub> в 10 мл этилацетата нагревают 30 мин. при 75—80°, выливают в 50 мл ледяной воды, подщелачивают NaOH, экстрагируют этилацетатом и петр. эфиром 0,29 г VI, т. пл. 48—49°, и 0,05 г не растворимого в петр. эфире V. К р-ру 2 г XI в 20 мл CHCl<sub>3</sub> прибавляют 7,15 мл PBr<sub>3</sub> в 5 мл CHCl<sub>3</sub>, нагревают 1 час, выливают в ледяную воду, после обычной обработки выделено 0,93 г 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N (XXIII), т. пл. 85—87°; из водн. слоя после подщелачивания NaOH извлечено CHCl<sub>3</sub> 0,57 г 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N (XXIV), т. кип. 105—110°/2 мм, т. пл. 31—33°; пикрат, т. пл. 212—213° (разл.). При этой же р-ции и нагревании 1 час при 75—80° получено 24% XXIII и 51% XXIV. Из XI и 1,2 моля PBr<sub>3</sub> в этилацетате (30 мин., <15°) получено 95,5% XXIII и 2,7 XXIV; при применении 2,8 моля PBr<sub>3</sub> и нагревании 1 час получено 22% XXIII и 71% XXIV. Из XVI и 5 молей PBr<sub>3</sub> в этилацетате (нагревание 2 часа) получено 20% X. Нагреванием XVII и 3,8 моля PBr<sub>3</sub> 1 час получено 32,5% XVIII, немного XXIV и XIII. При нагревании XVIII и 3 молей PBr<sub>3</sub> в этилацетате 2 часа выделено немного XXI и 95% исходного XVIII. Аналогично из XIX получено 2% XXII и 50% исходного XIX.

**Сообщение VII.** P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (XXV) действует подобно PCl<sub>3</sub> и PBr<sub>3</sub>, но слабее. Нагреванием 1 г I и 5,1 г XXV в 10 мл этилацетата 4 часа с последующим экстрагированием 10%-ной HCl и подщелачиванием NaOH извлечено эфиром 0,6 г III. Аналогично после нагревания V с 2—2,6 моля XXV в этилацетате 5—14 час. не обнаружено VI и выделено 80—84% исходного V. Нагреванием XVI с 2,4 моля XXV в абс. спирте 5 час. получено 20% X. Из XVIII и 2,3 моля XXV в этилацетате (нагревание 8 час.) получено 46% XXI и 40% исходного XVIII. После нагревания II и 1,5 моля XXV в этилацетате 4 часа выход IV 71%. После нагревания XI и 2,5 моля XXV в CHCl<sub>3</sub> 6 час. не обнаружено XXIII, выделено 10% XI; в этилацетате также не образуется XXIII. Из XVII и 3 молей XXV в абс. спирте после нагревания 5 час. получено 13% XX и 16% исходного XVII. Нагреванием XIX и 2,3 моля XXV в этилацетате 6 час. получено 21,5% XXII. **Сообщение I см. J. Pharmac. Soc. Japan, 1951, 71, 262.**

**Chem. Abstrs. 1956, 50, №3, 1817—1818 K. Kitsuta 8049.** О замещенных 4-аминохинолинах. I. Некоторые 4-диалкиламиноариламино и 4-карбоксанилинохинолины. Чаттерджи (A note on substituted 4-aminoquinolines. I. Some 4-dialkylaminoaryl amino and 4-carboxyanilinoquinolines. Chatterjee A. K.), Sci. and Culture, 1956, 21, №12, 753—755 (англ.)



В поисках в-в, обладающих противомолярной активностью, синтезированы производные 4-*n*-диметиламиноанилинохлоридина (I) и 4-карбоксиванилинохлоридина (II). Нагреванием 10–20 час. хлоргидрата *n*-аминодиметиламина с эквивалентным кол-вом замещ. 2-метил-4-хлорхинолина (III) в феноле при 170° синтезированы следующие I (приведены заместитель, т. пл. в °C (из сп.)): 6-хлор, 146; 8-метокс, 250; 6-метил, 240; 6-метокс, 252; 8-метил, 210. Кипячением смеси эквивалентных кол-в замещ. III и *n*-аминобензойной к-ты в спирте в течение 2–6 час. синтезированы следующие хлоргидраты II (приведены заместитель, т. пл. в °C (из водн. сп.)): 8-метокс, 247; 6-метил, 300; 8-метил, 290; 6-метокс, 240; 6-хлор, т. разл. 330°.

Т. Краснова

**8050. Продукты восстановления йодметилата фенантридина и йодпропилата амида никотиновой кислоты. Брок, Бламер, Кришна, Шнелль, Каррер** (Reduktionsprodukte des Phenanthridin-jodmethylats und des Nicotinsäureamid-jod-propylats. Brook P. R., Blumer F., Krishna H. J. V., Schnell S., Karrer P.), *Helv. chim. acta* 1956, 39, №3, 667–676 (нем.).

В то время как при восстановлении йодметилата фенантридина (I)  $\text{LiAlH}_4$  образуется 10-метил-9,10-дигидрофенантридин (см. Karrer P. и др., *Helv. chim. acta*, 1950, 33, 294), восстановление  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  приводит к 10,10'-диметил-9,10, 9',10'-тетрагидро-9,9'-дифенантридину (II). При восстановлении же йодпропилата амида никотиновой к-ты (III) как  $\text{NaBH}_4$ , так и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  образуется амид *N*-пропилдигидроникотиновой к-ты (IV) (см. также Karrer P., Stare F. J., *Helv. chim. acta*, 1937, 20, 418). Тщательно растертую смесь 1 г I, 2,1 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 2,1 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  постепенно прибавляют в токе  $\text{N}_2$  к холодному р-ру 0,1 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в 30 мл воды, через 1 час извлекают эфиром II, т. пл. 185,5–186° (из сп.), приведены кривые УФ-и ИК-спектров, с небольшой примесью *N*-метилфенантридона (V). Р-р 0,2 г II в 60 мл ацетона + 10 мл воды обрабатывают 15 мин. при 25°  $\text{Ag}_2\text{O}$  (из 1 г  $\text{AgNO}_3$ ), фильтруют, упаривают в вакууме, получают 0,254 г 1-(*N*-метилфенантридил-9')-пропаноно-2 (VI), который легко отщепляет ацетон при обработке к-тами. При обработке II  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  + KOH в водн. ацетоне также образуется VI. При окислении II  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в водн. метилэтилкетоне образуется значительное кол-во V (наряду с продуктом, подобным, вероятно, VI). Окисление II  $\text{CrO}_3$  в водн. ацетоне приводит только к V. При нагревании II с  $\text{CH}_3\text{I}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (~95°, 3 часа) выделен I. К р-ру 5 г III в 5–6 мл горячей воды прибавляют немного  $\text{NaHCO}_3$ , 350 мл эфира и за ~15 мин. порциями прибавляют  $\text{NaBH}_4$  до светло-желтой окраски и эфирного и водн. слоев (~0,8 г). Из водн. слоя извлекают эфиром IV, т. пл. 93° (из эф.).

А. Гуревич

**8051. Хлорирование пиразола. Хюттель, Шефер, Вельцель** (Die Chlorierung der Pyrazole. Hüttel Rudolf, Schäfer Otto, Wetzels Gerhard), *Liebigs Ann. Chem.*, 1956, 598, №3, 186–197 (нем.).

Изучено действие  $\text{Cl}_2$  на незамещ. (I), 3-метил-(II), 3,4,5-триметил-(III), 1,3,5-триметил-(IV), 1,3,4,5-тетраметил-(V) 4-йод-3,5-диметил-(VI), 4-йод-(VII), 4-бром-(VIII) пиразолов,  $\text{HClO}$  на I и 4-нитропиразол (IX);  $\text{Br}_2$  на VI и VII; 1-хлор-4-нитропиразола (X) на 3,4-диметилпиразол (XI). Хлорируется только  $\text{CH}_3$ -группа, соседняя с «пиридиновым N» пиразолового кольца; хлорирование  $\text{CH}_3$ -групп при С протекает легче у *N*-метилпиразолов, чем у соединений со свободной NH-группой. Из I в р-ре  $\text{CCl}_4$  (XII) получается на холоду 4-хлорпиразол (XIII), при нагревании параллельно идет дегидрирование, сопровождающееся кон-

денсацией с образованием 1-(4'-хлорпиразолил-3')-3 (или 5)-(4''-хлорпиразолил-1'')-4-хлорпиразола (XIV), а в водн. р-ре при нагревании кроме того получается 1-( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -тетрахлор- $\gamma$ -оксипропил)-4-хлорпиразол (XV). Установлено, что продукты присоединения галогенов к VII (Morgan, Ackerman, *J. Chem. Soc.*, 1923, 123, 1308) являются на самом деле  $[\text{N}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{Hal})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}^+\text{H}]\text{Hal}^-$ .  $\text{HBrO}$  превращает VII в 1-йод-4-бром-

пиразол (XVI). Строение XIV и XV подтверждается УФ-и ИК-спектрами. В р-р 2,72 г I в 50 мл XII пропускают 10 г  $\text{Cl}_2$  (6°, 1 час); отделиют хлоргидрат XIII, выход 88%; XIII (действием  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), выход 55%, т. пл. 76–77° (из петр. эф.); 1-ацетил-XIII, т. пл. 72–74° (из сп.); 1-трихлорацетил-XIII (нагревание 120–130°, 2 часа с  $(\text{Cl}_3\text{CCO})_2\text{O}$ , т. пл. 53–54° (из сп.-воды и возгонка в вакууме), 3,4 г I, 95 мл XII, 60 г  $\text{Cl}_2$  (4,5 часа при кипении, фильтрование и выпаривание досуха) дают XIV, выход неочищ. 1,95 г; т. пл. 232° (из разб.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); *N*-ацетил-XIV, т. пл. 151–152° (из бал.). В р-р 2 г I в 20 мл воды пропускают  $\text{Cl}_2$  (30 г, 60°, 2 часа); из холодного р-ра выпадает XV; из фильтрата безвод.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  высаживают XV, выход 0,3–0,4 г, т. пл. 119° (из лигр., бал., возгонка в вакууме при 120°); при омылении дает XIII. 306 мг I в 10 мл воды, 2 мл 10%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 338 мг  $\text{NaClO}$  дают XIII. 136 мг I, небольшое кол-во воды, 360 мг лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 447 мг  $\text{NaOCl}$  дают 160 мг XIV. В р-р 2,65 г II в 15 мл XII пропускают сильный ток  $\text{Cl}_2$  (разогревание ~70°), выпадает хлоргидрат (выход 83%, т. пл. 175–177°), из которого  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  выделяют 3-метил-4-хлорпиразол, т. пл. 65° (из петр. эф.). 3-метил-4,5-дихлорпиразол, т. пл. 115–117°, получают аналогично из 1,6 г II в 10 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , к-ту отгоняют в вакууме. В р-р 2,85 г II в 24 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  пропускают 47 г  $\text{Cl}_2$  3 часа, оставляют на 12 часа, удаляют  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при ~0°, получают 4,5-дихлор-3-трихлорметилпиразол, выход 18%, т. пл. 166–167° (разл.; из петр. эф.); при кипячении с водой (1 час) образует 4,5-дихлорпиразолкарбоновую-3 к-ту, т. пл. 240–242° (разл.; из воды). 4-метил-3,5-бис-(трихлорметил)-пиразол (2,2 г III, 27 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 25 г  $\text{Cl}_2$ ), выход 74%, т. пл. 198–200° (из петр. эф.), при кипячении с водой образует 4-метилпиразолдикарбоновую-3,5 к-ту, т. пл. 308° (разл.). 1,3-диметил-4-хлор-5-трихлорметилпиразол (7,2 г IV, 31 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , умеренный ток  $\text{Cl}_2$ , саморазогревание ~80°, из фильтрата, отгоняют в вакууме к-ту), выход 86%, т. кип. 112–115°/7 мм; с водой (6 час., ~100°) образует 1,3-диметил-4-хлорпиразолкарбоновую-5 к-ту, т. пл. 225° (разл.; из сп.); при 240–260° к-та дает 1,3-диметил-4-хлорпиразол, выход 70%; хлоргидрат, т. пл. 143–146°; пикрат, т. пл. 104–105°. 1,3,4-триметил-5-трихлорметилпиразол получен аналогично из V, выход 61%, т. кип. 88–93,5°/1,5 мм, дает (нагревание с водой, 8 час.) 1,3,4-триметилпиразолкарбоновую-5 к-ту, т. пл. 179° (разл.; из воды); к-та при 250–260° образует 1,3,4-триметилпиразол; пикрат, т. пл. 164°. Продукт хлорирования 2 г VI извлекают 20 мл воды, остается 0,9 г 4-хлор-3,5-диметилпиразола (пикрат, т. пл. 192°), из водн. р-ра  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  осаждают 1,4-диод-3,5-диметилпиразол, выход 60 мг, т. пл. 238–239°; с  $\text{SO}_3$  или подкисленным KI образует VI. Продукт бромирования 1 г VI извлекают насыщ. р-ром  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , р-р слегка подкисляют разб.  $\text{HCl}$ , фильтруют, из фильтрата  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  осаждают 1-йод-4-бром-3,5-диметилпиразол, выход 150 мг, т. пл. 222–223° (разл.); с  $\text{SO}_3$  дает 4-бром-3,5-диметилпиразол. Хлоргидрат 1-йод-4-хлорпиразола получен из 1 г VII в 30 мл XII (сильный ток  $\text{Cl}_2$ , 0,5 часа, ~20°), выход 1,19 г, т. пл. 135–140° (разл.); при действии  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  дает 1-йод-4-хлор-

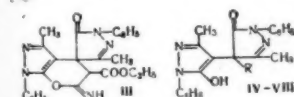
пирозол, т. пл. 127—128°. Бромгидрат XVI (из 0,45 г VII в 15 мл XII, постепенно прибавляют 0,37 г Br<sub>2</sub> в 1 мл XII), выход 0,68 г, т. пл. 135—137°; XVI, т. пл. 127—128° (разл.). В р-р 1,03 г VIII в 40 мл VII пропускают Cl<sub>2</sub> (охлаждение, 45 мин.), выпадает хлоргидрат XIII, выход 680 мг. Р-р 565 мг IX в 30 мл воды + 0,3 г CH<sub>3</sub>COOH обрабатывают р-ром 375 мг NaClO, выпадает 550 мг X, т. пл. 104—106° (разл.). К р-ру 50 мг XI в 0,5 мл XII при ~0° прибавляют 77 мг X, осадок обрабатывают небольшим кол-вом ацетона, получают циклич. конденсированный *трис*-(3,4-диметилдигидропирозол) (см. РЖХим, 1955, 55131), выход 10 мг, т. пл. 275—276°.

8052. Конденсация антипирина с некоторыми кислородсодержащими соединениями ароматического ряда. Горфинкель Ф. З., Изв. Томск. политехн. ин-та, 1956, 83, 138—143

Взаимодействием антипирина (I) с бензойной (II) и сульфосалициловой (III) к-тами получены продукты присоединения, а с салициловым альдегидом (IV) и с *о*-оксисбензальдегидом (V) — 4,4-диантипирил-*о*-оксифенилметан (VI) и 4,4-диантипирил-*п*-оксифенилметан (VII) соответственно. 0,2 г I и 0,13 г II сдвигают при 75—85°, получают бензопирин, выход 75,4%, т. пл. 65—66° (из эф.). Из 0,423 г I в 1,5 мл воды и 0,252 г III в 1 мл воды получают сульфосалипирин, выход 70%, т. пл. 98°. К р-ру 1 г I в 0,322 г IV (75—80°) добавляют 2 мл HCl (*d* 1,18), получают дихлоргидрат VI, выход 67%, т. пл. 115—116°. Из 4,02 г I, 1,294 г IV и 8 мл HCl-к-ты (*d* 1,18) получают VI, выход 73,5%, т. пл. 182—183°. К смеси 2 г I с 0,644 г V добавляют 3 мл HCl (*d* 1,17), получают дихлоргидрат VII, т. пл. 186—187°.

8053. Изучение пиразолонов. IX. Реакции пиразолонового синего с этиловым эфиром циануксусной кислоты. Вестёё (Studies on pyrazolones. IX. Reactions between pyrazole blue and ethyl cyanacetate. Westö G. Annl., Acta chem. scand., 1956, 10, № 1, 9—14 (англ.))

Конденсация пиразолонового синего O=CN(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)N=NC(CH<sub>3</sub>)C=CC(CH<sub>3</sub>)=NN(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)C=O (I) с этиловым эфиром циануксусной к-ты (II) приводит в зависимости от условий р-ции к взаимопревращаемым в-вам (III) или (IV); оба последних гидролизуются в к-ту (V). Декарбоксилирование V дает биспиразолон (VI), гидролизуемый далее в в-во (VII), полученное также гидролизом эфира (VIII), синтезированного из I и этилового



IV R = CH(CN)COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,  
V R = CH(CN)COOH, VI  
R = CH<sub>2</sub>CN, VII R =  
=CH<sub>2</sub>COOH, VIII R = CH-  
(COCH<sub>3</sub>)COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

эфира ацетоуксусной к-ты (IX). Аналогично изомеризации IV в III нитрил *о*-окси- $\alpha$ -фенилкоричной к-ты (X) легко превращается в 2-амино-3-фенилкумарин, (XI). 13,5 г I, 7 мл II и несколько капель пиридина (XII) кипятят в 50 мл CHCl<sub>3</sub> ~5 мин., осадок обрабатывают кипящим спиртом и сушат в вакууме при 100°, выход III 97%, т. пл. ~245° (разл.). Суспензию 7,6 г III в р-ре 8 г КОН в 75 мл CH<sub>3</sub>OH + 5 мл воды встряхивают 0,5 часа, оставляют на 12 час.; обрабатывают водой и разб. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и отфильтровывают V, выход 5,9 г, т. пл. ~160° (разл.; из этилацетата). 5,8 г V в 50 мл спирта с 0,75 мл пиридина кипятят 10 мин., разбавляют водой и разб. HCl и отфильтровывают VI, выход 56%, т. пл. 160° (из этилацетата + сп.). 0,2494 г VI кипятят с несколькими мл конц. HCl 1 час., разбавляют водой, осадок обрабатывают этилацетатом и осадок растворяют в спирте, р-р упаривают досуха,

т. пл. VII 213° (разл.). Смешивают 5 г I, 2,4 г IX и 0,5 мл XII в 25 мл спирта, коротко нагревают и, добавляя воду и разб. HCl, осаждают VIII, выход 6,7 г, т. пл. 106° (из сп.). При гидролизе VIII избытком спирта. КОН выделяют VII, т. пл. 214° (разл.). Смесь 1,35 г I, 0,7 мл II и следы XII в 5 мл CHCl<sub>3</sub> встряхивают до обесцвечивания и после добавления спирта отделиют 0,25 г III; CHCl<sub>3</sub> быстро удаляют из фильтрата в вакууме при ~20° и спирт. р-р тотчас выливают в 1 л. HCl, осадок переосаждают петр. эфиром из C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-ра, выход IV 1,7 г, т. пл. 116—120° (с образованием III); IV изомеризуют в III нагреванием (как такового или в р-ре), при стоянии в спирт. р-ре несколько дней (в присутствии XII — за 1 день), в спирт. р-ре с HCl (газ); действием щелочи при ~20° IV превращают в V. III с 1,3 г. КОН в CH<sub>3</sub>OH дает смесь IV и V. Спирт р-р X (Borsche, Streithberger, Ber., 1904, 37, 3163) под действием малых кол-в XII превращают (3 часа) в XI, без катализатора р-ция продолжается ~12 час. Приведены кривые УФ-спектров в спирт. р-ре для III—V и данные ИК-спектров. Сообщ. VIII см. РЖХим, 1956, 9822. С. Гурвич 8054. Синтезы в ряду имидазолона. Брункен, Бах (Synthesen in der Imidazolone-Reihe. Brunken Johannes, Bach Günther, Chem. Ber., 1956, 89, № 6, 1363—1373 (нем.))

Описывается простой синтез 1,2-замещ. имидазолонов-4 (5) (I) р-цией  $\alpha$ -аминозамещ. ацетамидов или глицинамидов с ортоэфирными карбоновыми к-тами. Для р-ции имеет значение подвижность 3 атомов H глицинамида, реактивность ортоэфирной и устойчивость компонентов при т-ре р-ции. Выяснена возможность получения из 1-меропианинон с 2 и более кольцами (сенсibilizаторы). К 5,1 моля циклогексилamina в 1 л кипящего спирта постепенно прибавляют 5 молей хлорацетамида, кипятят 4 часа и через 12 час. отделивают хлоргидрат  $\alpha$ -циклогексилaminoацетамида (II-основание), выход 40%, т. пл. 227—229° (из сп.). К кипящему р-ру 1 моля хлоргидрата II в 750 мл CH<sub>3</sub>OH прибавляют 1 моль C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa в спирте и 1 л толуола, кипятят, фильтруют, отгоняют (CH<sub>3</sub>OH, выпадает II, выход 74%, т. пл. 106—107° (из (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O) (III); диацетиловое производное II, т. пл. 148—149° (из III); моноацетиловое производное II (молекулярные соотношения II и (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O в III, кипятят 3 часа), т. пл. 197—199° (из III). К кипящему р-ру 1 моля хлоргидрата  $\alpha$ -этиламиноацетамида в 2 л CH<sub>3</sub>OH прибавляют р-р 1 моля C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa и 2,5 л C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; концентрируют р-р до 1 л, фильтруют и выпаривают в вакууме, получают  $\alpha$ -этиламиноацетамид (IV), выход 79%, т. пл. 62—65° (из (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O). 4 моля хлоргидрата этилового эфира глицина (V) и 12 молей моноэтиламина оставляют в автоклаве на 4 дня при ~20°, удаляют избыток амина и нагревают с эквивалентным кол-вом р-ра C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa, выделяют этиламид глицина (VI), выход 45%, т. кип. 129—131°/12 мм; т. пл. 17—19°. *n*-Бутиламид глицина (VII) (0,6 моля V, 3 моля *n*-бутиламина, 40°, 4 дня), выход 46%, т. кип. 126°/5 мм. Бензиламид глицина (VIII) (3 моля V, 12 молей бензиламина, 60°, 3 дня), выход 30%, т. кип. 170—190°/0,5 мм, т. пл. 46—49°. 1-этил-2-метилимидазолон-4 (IX) (0,5 моля IV, 0,63 моля CH<sub>3</sub>C(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (X), 110°, 1 час, к холодной смеси добавляют 50 мл этилацетата (XI), выход 30%, гигроскопичен. 1-циклогексил-2-метилимидазолон-4 (XII) (0,5 моля II, 0,63 моля X, 2,5 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH (XIII), 120°, 30 мин., осаждают 50 мл ацетона (XIV)), выход 88%, т. пл. 200—203° (из XIV). 1-фенил-2-метилимидазолон-4 (XV) (0,1 моля  $\alpha$ -анилиноацетамида (XVI), 0,125 моля X, 25 капель XIII, 110°, 90 мин., 20 мл XIV, выход 35%, т. пл. 147—151° (из XIII). Этиловый эфир 1-фенилимидазолон-(4)-уксусной-2 к-ты (0,03 моля XVI, 0,04 моля карботекс-Х (XVII), 10 капель XIII, 140°, 90 мин., 10 мл XIV), выход 49%, т. пл. 151—153° (из сп.). Этиловый

эфир 1-циклогексилимидазолон-(4)-уксусной-2 к-ты; выход 39%, т. пл. 130—132° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -эф., 1:2). 1-этилимидазолон-5 (0,2 моля VI, 0,22 моля  $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  (XVIII), 5 капель XII, 110°, 90 мин., добавляют 50 мл XI), выход 53%, т. пл. 185—187° (из III-XIV, 1:2). Аналогично получены следующие имидазолон-5 (перечисляются заместители, исходные в-ва, выход в %, т. пл. в °C (разл.): 1-этил-2-метил, VI, X, 50, 182—184 (из XIV); 1-бутил, VII, XVIII, 40, 189—190 (из сп. и XIV); 1-бутил-2-метил, VII, X, 60—70, 141—143 (из XIV-эф., 1:1); 1-бутил-2-этил-VII,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , 30, 119—121 (из III); 1-бензил, VIII, XVIII, 60, 196—198 (из сп.-воды, 1:1); 1-бензил-2-метил, VIII, X, 40, 153—155 (из сп. воды, 1:1); 1-фенил (XIX), анилд глицина (XX) или углекислого XX, XVIII (без катализатора), 56, 225—227 (из  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ); 1-фенил-2-метил, (XXI), XX, X, 73, 206—207 (из сп. или пиридина); 1-фенил-2-карботоксиметил (XXII), XX, XVII, 77, >170. Поделяют 1-этил-2-метил-4-оксоимидазолина (0,15 моля IX, 0,23 моля  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ , ~100°, высаживают 50 мл XIV), выход 47%. Метилсульфометилат 1-циклогексил-2-метил-4-оксоимидазолин (0,2 моля XII, 50 мл  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ , разогревание ~120° растирают с XIV), выход 73%, т. пл. 198—200° (из сп.). Метилсульфометилат 1-фенил-2-метил-4-оксоимидазолина (0,01 моля XV, 0,012 моля  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ , 110°, 30 мин., растирают с XIV), т. пл. 145—148° (из сп.). 0,02 моля XII и 0,02 моля 2-формилметил-3-этил-5-метилбензотиазолинона в 20 мл  $\text{CHCl}_3$  перемешивают с 2,2 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  15 мин., отгоняют  $\text{CHCl}_3$  и остаток кипятят с XIV, получают 1-циклогексил-2-метил-5-(3-этил-5-метилбензотиазолиниден-(2)-этилиден)-имидазолон-(4), выход 2,8 г, т. пл. 217—219 (из сп.-эф.). 1-фенил-2-метил-5-(3-метилбензотиазолиниден-(2)-имидазолон-(4) получают из 0,01 моля метилсульфометилата 2-метилмеркаптобензотиазола и 0,01 моля XV в 5 мл пиридина (110°, 2 часа), выход 4 г, т. пл. 257—259°. 2-метил-5-(3-этилбензотиазолиниден-(2)-β-бутилиден)-имидазолон-(4) получают из 0,001 моля йодэтлата 2-(4-анилин-нубутандиен (1,3)-ил)-бензотиазола, 0,001 моля 2-метилимидазолон (4) в 5 мл спирта с 0,5 мл  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  (нагревают 1 час), т. пл. 168—170° (из сп.). 1-фенил-2-метил-4-(3-этилбензотиазолиниден-(2)-этилиден)-имидазолон-5 (из 0,9 г XXI, 2,5 г  $n$ -толуолсульфозтила 2-(β-ацетиланилиновинил)-бензотиазола, 25 мл пиридин-пиперидина, 5:1; кипятят 2 часа, отгоняют  $n$ -ригель), выход 0,8 г, т. пл. 193—195° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -эф.). Этиловый эфир 1-фенил-4-(3-этил-4,5-дифенилтиазолиниден-(2)-этилиден)-имидазолон-(5)-уксусной-(2) к-ты (из 1,2 г XXII, 1,5 г 2-формилметил-3-этил-4,5-дифенилтиазолина, 20 мл  $\text{CHCl}_3$ , 5 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , нагревают 60°, 1 час), т. пл. 209—211° (из хлф.- $\text{CH}_3\text{OH}$ ). 1-фенил-4-( $n$ -диметиламинобензаль)-имидазолон-5 (из XIX,  $n$ -диметиламинобензальдегида в пиридин-пиперидине, 2:1, с  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , кипятят 2 часа), т. пл. 283—284° (из сп.-пиридина, 1:1). Йодметилат 1-циклогексил-2-метил-4-оксо-5-(3-этил-5,6-диметилбензотиазолиниден-(2)-этилиден)-имидазола (XXIII) получают из 0,01 моля 2-формилметил-3-этил-5,6-диметилбензотиазолина, 0,01 моля метилсульфометилата 1-циклогексил-2-метил-4-оксоимидазолина и 30 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  (~20°, 1 час и 130°, 10 мин.); извлекают эфиром, растворяют в  $\text{CH}_3\text{OH}$  и осаждают 20%-ным  $r$ -ром KJ, т. пл. 304—306° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Перхлоратметилат 1-циклогексил-2-(1-метилхинолиниден-(2)-метил)-4-оксо-5-(3-этил-5,6-диметилбензотиазолиниден-(2)-этилиден)-имидазолин (из 0,6 г метилсульфометилата 2-метилмеркаптохинолина, 1 г XXIII и 20 мл пиридина, нагревают 110°, 5 час., осаждают 5 мл 20%-ного  $\text{NaClO}_4$ ), т. пл. 241—243° (из сп.), который получают также из 0,1 г 1-циклогексил-3-метил-5-(3-этил-5,6-диметилбензотиазолиниден-(2)-этилиден)-2-тиогидантоина и 0,1 мл  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  (110°, 5 мин.) и дальнейшей конденсацией с 0,2 г метилсульфометилата хинаяльдина в 0,5 мл пиридина (110°, 1,5 часа). Перхлоратметилат 1-циклогексил-2-((3-этил-5,6-диметилбензотиазолиниден-(2)-β-пропенил)-4-оксо-5-(3-этил-5,6-диметилбензотиазолиниден-(2)-этилиден)-имидазолина (из 0,5 г XXIII, 0,5 г этилсульфозтила 2-(β-ацетиланилиновинил)-5,6-диметилбензотиазола, в 15 мл пиридина с 20 каплями  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ , (110°, 1 час.); осаждают  $r$ -ром  $\text{NaClO}_4$ ), т. пл. 265—266° (из сп.). Т-ры плавления красителей зависят от скорости нагревания. П. Соков

8055. Многоядерные гетероциклические системы. I. Синтез солей конденсированного глиоксалина. Браун, Уайлд (Polynuclear heterocyclic systems. Part I. The synthesis of condensed glyoxalium salts. Brown B. R., Wild E. H.), J. Chem. Soc., 1956, May, 1158—1163 (англ.)

Синтезирован ряд солей конденсированного глиоксалина, структурно родственных светочувствительному пигменту «красный Бешторна» (Besthorn и др., Ber., 1894, 27, 907; 1904, 37, 1239; 1905, 38, 2127; 1913, 46, 2762). ω, ω-Дибромхинаяльдин (I) и пиридин (II) образуют бромистый пиридино-(1',1'-1,2)-хинолино-(1'',2'',-3,4)-глиоксалиний (III), который выделен также при  $r$ -ции ω-монобромхинаяльдина (IV) с 2-бромпиридином (V). Гидрирование III приводит к бромистому 3',4',5',6'-тетрагидропиридино-(1',2',4,2)-хинолино-(1'',2'',3,4)-глиоксалинию (VI). Пербромид 5-бромпиридино-(1',2',1,2)-хинолино-(1'',2'',3,4)-глиоксалиния (VIIa), полученный из бромистого N-2-хинолилметилпиридиния (VIII) действием  $\text{Br}_2$ , при обработке II, выделяет  $\text{Br}_2$  и переходит в соответствующий бромид (VIIb). С конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  VIIb лишь частично образует, по-видимому, сульфопроизводное, выделенное в виде пикрата. I и хинолин (IX) дают бромистый дихинолино-(1',2',4,2; 1'',2'',3,4)-глиоксалиний (X). IV с изохинолином (XI) образует бромистый N-2-хинолилметилизохинолиний (XII), который действием  $\text{Br}_2$  переведен в пербромид 5-бромхинолино-(1',2',3,4)-изохинолино-(1'',2'',2,1)-глиоксалиния (XIII). Приведены кривые УФ-спектров III, VI, VIIb, и X и данные ИК-спектров III, VI, X и УФ-спектра XII. 5 г I кипятят в 50 мл II 2,5 часа и после обработки осадка углем в водн.  $r$ -ре выделяют 3,4 г III.  $\frac{1}{2}$   $\text{H}_2\text{O}$ , коричневые пластинки (из сп.-эф.), безводн. III получают после высушивания (100°/0,1 мм), перхлорат (в  $\text{CH}_3\text{OH}$  с водн.  $\text{HClO}_4$ ), желтые иглы (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); пикрат (в сп.), т. пл. 238—239° (из ацетона); 0,05 г IV и 1 г V кипятят 30 мин. в 10 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  и выделяют 0,05 г неочищ. III. 1 г III гидрируют над скелетным Ni (110—120°, 100 ат, 12 час.), выход VI. 0,25 г, бесцветные иглы (из сп.); перхлорат, призматич. иглы (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); пикрат, т. пл. 186—187° (из ацетона). Смесь 2,1 г VIII, 10 мл воды, 50 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 4 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$  обрабатывают (90°, 10 мин.), 3,9 г  $\text{Br}_2$  в 20 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и выделяют 3 г VIIa, т. пл. 340—350° (с покраснением; из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Из 1,3 г VIIa и 12 мл II выделяют 0,85 г VIIb, т. пл. 338—345° (с покраснением; из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); перхлорат, лимонно-желтые кристаллы (из сп.); пикрат (VIIb), т. пл. 214° (из сп.-ацетона); 0,5 г VIIb нагревают (100°, 7 час.) с 2 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , добавляют 10 мл воды, обрабатывают 0,35 г пикировый к-ты и выделяют 0,6 г в-ва,  $r$ -р которого в ацетоне пропускают через  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и вымывают 250 мл ацетона, 400 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 100 мл  $\text{CHCl}_3$ ; из ацетонового  $r$ -ра выделяют 0,04 г пикрата сульф. VIIb, т. пл. 226° (из ацетона); в  $\text{CH}_3\text{OH}$ - $r$ -ре находят 0,25 г VIIb;  $\text{CHCl}_3$ -вытяжка не содержит кристаллич. в-в. 4 г I и 56 мл IX нагревают при  $t$ -ре кипения IX 9 час. и после обработки осадка углем в водн.  $r$ -ре выделяют 0,8 г X.  $\text{H}_2\text{O}$ , желтые призмы (из сп.-эф.)





или желтые иглы X-3 1/2 H<sub>2</sub>O (из воды): перхлорат, желтые иглы (из CH<sub>3</sub>OH); пикрат, т. пл. 261—262° (из сп.), 0,3 г IV и 8,5 мл XI нагревают в 10 мл C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> до растворения, при охлаждении выделяют 0,5 г XII, бесцветные пластинки (из CH<sub>3</sub>OH-эф.); к смеси 0,5 г XII, 2 мл CH<sub>3</sub>COOH, 5 мл воды и 1 г CH<sub>3</sub>COONa, нагретой до 90°, по каплям добавляют Br<sub>2</sub> в CH<sub>3</sub>COOH до окончания выпадения осадка, выход XIII 0,05 г, желтые пластинки (из CH<sub>3</sub>OH-эф.). С. Гурвич

8056. Синтез соединений для химиотерапии туберкулеза. VI. Производные гидразина. Гарднер, Смит, Уэнис, Ли (The synthesis of compounds for the chemotherapy of tuberculosis. VI. Hydrazine derivatives. Gardner Thomas S., Smith F. A., Wenis E., Lee John, J. Organ. Chem., 1956, 21, № 5, 530—533 (англ.)).

Продолжены исследования соединений с противотуберкулезной активностью. Синтезирован ряд гидразидов гидразонов и гидразидогидразонов, из которых при испытаниях против эксперим. туберкулеза мышей только 2-изопропил-1-пиколинилгидразин (I) и хлоргидрат 1,1-метил-бис-пиколинилгидразида (II) оказались равными по активности пиколинилгидразину; все остальные соединения неактивны. Нагреванием соответствующих гидразидов с *n*-метоксибензальдегидом в разб. спирте или другим подходящим р-рителе синтезируются 4-метоксибензилгидразиды 1,4-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=N-NHOCR (указаны RCO, выход в % и т. пл. в °C): 4-амино-2-метил-5-пиримидилкарбонил, 79, 227—228 (из сп.); 5-метил-3-изоксазолкарбонил, 87, 188—189 (из сп.); 4-амино-2-оксизенонил, 28, 217 (из воды); никотинил, 50, 115 (из воды); пирразинилкарбонил, 84, 223—224 (из сп.), пиколинил, 95, 114—145 (из сп.). Обычными способами получены производные гидразина R-NHNH<sub>2</sub> (указаны R, выход в % и т. пл. в °C): 4-амино-2-хлорбензонил, 70, 179—180 (из сп.); 1-фенил-5-кето-2-пирозолин-3-карбонил, 10, 235—236 (из разб. сп.); 3,5-дигидро-4-оксизенонил, 40, 192—194 (из сп.); 2-меркапто-4-имидазолкарбонил (хлоргидрат), 54, >250 (из разб. сп.); 5-амино-2-метил-4-оксазолкарбонил, 50, 256—257 (из разб. сп.); 2-амино-4,5-тиазолдикарбонил, 40, >300 (из воды); 2-оксиз-3-циано-6-метилпиконикотинил, >70, >270 (основание выделено из 5%-ного р-ра CH<sub>3</sub>COOH); 4-оксиз-3-хинолинкарбонил, 65 >270 (из сп.); 2-хлор-6-нитро-4-хинолинкарбонил, 40, >250 (из сп.) (получен из хлорангидрида к-ты и N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в пиридине); 4-пиридинакрилоил (хлоргидрат), 95, 140—143 (разл.); 4-пиридинпирионил (дихлоргидрат), 75, 224—225 (из разб. сп.); 4-пиридинацетил (дихлоргидрат), 52, 213—215 (из сп.); 6-этилмеркаптопикотинил, 70, 126—127 (из CH<sub>3</sub>OH); 2-метил-3-оксиз-4-аминометил-5-пиримидинметил (бромгидрат), 71, 167—169 (разл.; из разб. сп.); 4-карбоксихикотинил, 68, >300 (из разб. сп.); 6-метил-2,4-пиридиндикарбонил, 94, 239—240 (разл.; из сп.); 6-метил-2-оксизикотинил, 86, >300; 1,6-дигидро-3-метил-6-кетопиридазинметил, 91, 199—201 (из сп.); 1,6-дигидро-6-кето-1-метил-3-пиридазинкарбонил, 90, 227—228 (из воды); 1,6-дигидро-6-кетопиридазин-3-карбонил-1-ацетил, 95, 227—228 (из воды); 1,6-дигидро-6-кето-1-пиридазинметил, 77, 208—209 (из воды); 3-пиридинацетил (дихлоргидрат), 86, 212—213 (из разб. сп.); 2-оксиз-4-этоксиметил-6-метилпикотинил, 69, 220—222 (из воды). Кроме того синтезированы 1Н-имидазо-(4-)(III) и 2-аминотиазол-(4,5-д-)(IV)-пиридазин-4,7-(5Н,6Н)-дионы, 5-оксиз-7-метилпиридо-(3,4-д)-пиридазин-1,4-(2Н,3Н)-дион (V), 4,5,7-триметилпиридо-(3,4-д)-пиридазин-1-(2Н)-он(VI), 4-кето-4Н-пираникарбонная-2 к-та (VII), гидразиды 3,5-диметил-4-пиразолкарбонной-4 (VIII) и 1,6-дигидро-1-изопропилиден-амино-6-кетоникотиновой (IX) к-т, *n*-толуолсульфонилгидразид 4-оксизхинолинкарбонной-3 к-ты (X),

гидразоны метил-2-пиридилкетона, т. пл. 77—79° (из сп.), хлоргидрата 3-оксиз-5-оксиметил-2-метилизони-котинальдегида, т. пл. >285°, и хлоргидрата никотинальдегида (XI), никотинальдегид-2-пиридилгидразон (XII), дийодид этилового эфира изоникотиновой к-ты (XIII), гидразиновая соль моногидразида пиридинди-карбонной-2,5 к-ты (XIV) и дийодидат тригидразина (XV). 25 г 2-изопропилиден-1-пиколинилгидразина восстанавливают в спирте над Pt (из PtO<sub>2</sub>) при 25° и 35 ат и получают I, выход 9,5 г, т. пл. 75—77° (из *n*-гексана). Упаривают смесь 20 г пиколинилгидразина, 0,2 л воды, и 10 мл 37%-ного CH<sub>3</sub>O, приливают спирт. р-р HCl и эфир и отделяют II, выход 8 г, т. пл. 205—206°. 25 г диметилового эфира имидазолидикарбонной-4,5 к-ты и 9 г 85%-ного N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> кипятят 1,5 часа в *изо*-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, отгоняют р-ритель и получают III, выход 20 г, т. пл. >260° (из сп.); из 27,5 г диметилового эфира 2-аминотиазолдикарбонной-4,5 к-ты при нагревании (22 часа, 80°) в воде с N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> получают IV, выход 9,4 г, т. пл. >330°; из диметилового эфира 2-оксиз-6-метилпиконикотинной к-ты — V, т. пл. >300°; из эфира 2,6-диметил-3-ацетил-4-пиридинкарбонной к-ты VI, т. пл. 235—237°. Хлорангидрид кумалиновой к-ты (из 28 г к-ты) смешивают при 4° с 4 г N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в эфире, повышают т-ру в течение 1 часа до кипения, отгоняют р-ритель, извлекают конц. HCl, нейтрализуют NH<sub>3</sub> и получают VII, выход 21,7 г, т. пл. >300°. 20 г эфира 3,5-диметил-изоксазолкарбонной-4 к-ты и 0,1 л 85%-ного N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> кипятят 5 час. и отделяют VIII, выход 5 г, т. пл. 245—246° (из воды). Смесь 40 г метилового эфира кумалиновой к-ты, 40 мл N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и 0,3 г воды оставляют на холоду, затем нагревают при 50° и получают IX, выход 8,3 г, т. пл. 153° (разл.; из ацетона). 55 г *n*-толуолсульфонилхлорида, 53 г гидразида 4-оксизхинолинкарбонной-3 к-ты и 250 мл пиридина нагревают 24 часа при 25°, отгоняют пиридин, остаток растворяют в ацетоне, приливают 1 л воды и получают X, выход 81 г, т. пл. 247—248° (из сп.). 60 г 3-цианопиридина, 550 г SnCl<sub>2</sub> и 1,5 л диметилового эфира этиленгликоля насыщают HCl(газом), оставляют на 18 час., приливают 2 л нагретого до 80° р-ра 40 г N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и отделяют HCl-SnCl<sub>2</sub>-комплекс XI, выход 161 г, т. пл. 218—222° (разл.; из воды), из водн. р-ра которого выделяют XII, т. пл. 132—134° (из сп.). Аналогично из 48 г 3-цианопиридина и 70 г 2-пиридилгидразина получают 3HCl-SnCl<sub>2</sub>-комплекс XII, т. пл. 195—197° (из воды), и XII, т. пл. 177—179° (из водн. сп.). К 37,7 г этилового эфира изоникотиновой к-ты и 63 г J<sub>2</sub> в 0,2 л спирта постепенно добавляют 18 г KJO<sub>3</sub> в 160 мл воды, кипятят 2 часа и отделяют XIII, выход 30 г, т. пл. 108—109° (из сп.), разлагающийся при 25° и кипячении в спирте. 9,5 г моноэфира изоникотиновой к-ты, 9,5 г 85%-ного N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и 15 мл спирта кипятят 1 час и отделяют XIV, выход 9,1 г, т. пл. 178—179° (разл.; из водн. сп.). К 26 г XIII добавляют при 25° 25 г 85%-ного N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в 0,4 л *изо*-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH и отделяют XV, выход 16 г, т. пл. 91—92° (разл.; из *изо*-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-CH<sub>3</sub>OH), взрывается при нагревании; разлагается при хранении при 0°. Все т-ры плавления исправлены. Сообщение V см. РЖХИМ, 1956, 43204.

Д. Вятковский  
8057. Новые синтезы пиримидинов из β-дикарбонильных соединений и формамида. Бредерек, Гомпер, Морлок (Neue Pyrimidin-Synthese aus β-Dicarbonyl-Verbindungen und Formamid. Bredereck H., Gompper R., Morlock G.), Angew. Chem., 1956, 68, № 4, 151 (нем.).

В продолжение работы авторов (РЖХИМ, 1956, 43198) р-цией β-дикарбонильных соединений (ДКС) с HCONH<sub>2</sub> (I) при 220—240° (без р-рителя или в бутилгликоле под давлением) получен ряд замещ. пиримидинов (II). Можно применять также Na-соли ДКС, вводя в р-цию NH<sub>4</sub>Cl. Перечислены ДКС, заместители в II,

выход в %, т. пл. пикрата °C): бензолацетон, 4-метил-6-фенил, 60, 203—204; бензоилметилэтилкетон, 4-этил-6-фенил, 22, 183—184;  $(C_6H_5CO)_2CH_2$ , 4,6-дифенил, 32, 168—169;  $(CH_3CO)_2CH_2$ , 4,6-диметил, 25, 145;  $\alpha$ -оксиметиленциклогексанон, 4,5-тетраметил, 22, 106—108;  $C_6H_5CO \cdot N_2CHO$ , 4-фенил, 30, 163—164. Образование II, вероятно, проходит через промежуточные формимино- или иминосоединения. Последние выделены с выходом 40—45% (р-ция при 150—160°). Другой возможный механизм р-ции см. РЖХим, 1954, 10539.

А. Точилкин

**8058. Пиримидины. I. Синтез некоторых 5-оксипиримидинов. Халл (Pyrimidines. Part I. The synthesis of some 5-hydroxypyrimidines. Hull R.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2033—2035 (англ.)**

2-амино-4-окси-(I), 2-амино-4-окси-6-метил-(II), 2-пиперидино-4-окси-6-метил-(III), 2-окси-4,6-диметил-(VI), 2,4-диамино-(V)-и 2,4-диамино-6-метилпиримидин (VI), содержащие по крайней мере одну электроотталкивающую группу при действии  $(NH_4)_2S_2O_8$ , меняют Н в положении 5 на  $HOSO_2O$ -группу. Полученные кислые эфиры (КЭ) при гидролизе переходят в соответствующие 5-оксипиримидины (VII). Другие 4-оксипиримидины, напр., содержащие в положении 2 замещ. аминогруппу и в положении 6  $CH_3$ -группу, дают после гидролиза синюю окраску, указывающую на протекание р-ции, однако продукты р-ции не были выделены. К р-ру 12,5 г II (или эквивалентного кол-ва I, III—VI) в 220 мл 3 н. NaOH прибавляют ( $\sim 0^\circ$ , 1 час) р-р 34,2 г  $(NH_4)_2S_2O_8$  в 70 мл воды, размешивают 12 час., подкисляют конц. HCl и отфильтровывают КЭ. При кипячении КЭ в 5 н. HCl 30 мин. получают при охлаждении хлоргидрат VII, из которого действием р-ра  $NaHCO_3$  выделяют VII. Получены следующие VII (пересчитаны вес исходного I—VI, выход КЭ в г, т. пл. в °C (из воды), VII, выход, т. пл. в °C): 11,4 г I, 9,95, >300, 2-амино-4-окси-VII, 1,8 г хлоргидрата, т. пл. 323° (разл.) из 3,2 г КЭ, >300 (из воды); 12,5 г II, 14,5, 311 (разл.), 2-амино-4-окси-6-метил-VII (VIIa), 39 г из 76 г КЭ, >310 (из воды), 5-О-бензоильное производное, т. пл. 227—228° (из воды.  $C_6H_5OCH_2CH_2OH$ ); 19,3 г III, 7,5, 151, 2-пиперидино-4-окси-6-метил-VII (получен в атмосфере  $N_2$ , выделен при pH6), 34 г из 47 г КЭ, 292 (разл.; из разб. сп.); 32 г хлоргидрата IV, 21, 264 (разл.), 2-окси-4,6-диметил-VII (кипячение 20 мин.,  $N_2$ , выделен при pH4), 30 г из 80 г КЭ, >300 (из воды), 5-ацетильное производное, т. пл. 216—217° (из диоксана); 37 г VI (прибавление <15°, 4,5 часа, 102 г  $(NH_4)_2S_2O_8$  в 150 мл воды в р-р VI в 445 мл 5 н. NaOH), 53, >300, 2,4-диамино-6-метил-VII, 19,5 г хлоргидрата с т. пл. 278° (разл.) из 28 г КЭ, при pH4 переходит в монохлоргидрат, т. пл. >300° (из воды), —пикрат, т. пл. >300° (из водн. сп.); 8,65 г V, 6,3, 276 (разл.), 2,4-диамино-VII, 0,85 г хлоргидрата из 1,7 г КЭ, >300 (из водн. сп.), —пикрат, т. пл. 250° (разл.; из водн. сп.). 5 г VIIa в 15 мл  $(CH_3CO)_2O$  кипятят 1 час, получают 2, 35 г 2-ацетамидо-4-окси-5-ацетокси-6-метилпиримидина, т. пл. 232—233° (из сп.).

Б. Дубинин

**8059. Аномальная реакция 4,6-дихлор-5-нитропиримидина. Роз, Браун (An anomalous reaction of 4:6-dichloro-5-nitropyrimidine. Rose F. L., Brown D. J.), J. Chem. Soc., 1956, July, 1953—1956 (англ.)**

Конденсация 4,6-дихлор-5-нитропиримидина (I) с избытком диэтилового эфира малоновой к-ты (II), в отличие от других 4-хлор-5-нитропиримидинов (см. РЖХим, 1955, 55138), неожиданно приводит к образованию диэтилового эфира 4,6-дихлор-5-аминопиримидинамалонной-2 к-ты (III). Аналогично реагируют с I  $CH_3COCH_2COOCH_3$  и  $CH_3COCH_2COCH_3$ . Строение III подтверждается идентичностью 4-хлор-5-ами-

но-6-оксип-2-метилпиримидина (IV), полученного омылением и декарбоксилированием III с в-вом, образующимся при нагревании описанного ранее 4,6-дихлор-5-амино-2-метилпиримидина (V) с 24%-ной HCl. Приводится следующий механизм р-ции:  $I + \bar{CN} \rightarrow (COOCH_2CH_3)_2 \rightarrow$  диэтиловый эфир 4,6-дихлор-5-нитро-зопиримидинамалонной-2 к-ты (VI);  $VI + II \rightarrow ClC = NC[CH(COOCH_2CH_3)] = NCCl = CN =$

$= C(COOCH_2CH_3)_2$ , который омыляется с образованием III. Вновь получен III с т. пл. 101—103°, описанный ранее (см. ссылку) как диэтиловый эфир 4-хлор-5-нитропиримидинамалонной-6 к-ты. 2,5 г III, 7,5 мл конц. HCl и 5 мл воды кипятят 90 мин., упаривают в вакууме, подкисляют до pH 4 и получают I и IV, т. пл. 231—233° (из воды). Смесь 1 г IV, 5 мл  $POCl_3$  и 1 мл диэтиламина кипятят 1 час и выделяют (при pH3) 0,15 г V, т. пл. 70—71° (возгонка при 60°/0,1 мм). 4,8 г I растворяют при 40° в 10 мл  $CH_3COCH_2COOCH_3$ , прибавляют 50 мл воды и затем 15 мл 11 н. NaOH (30—35°, 3 мин.), через 10 мин. подкисляют конц. HCl до pH4, полутвердую массу встряхивают с петр. эфиром и отфильтровывают 2,1 г этилового эфира  $\alpha$ -(5-амино-4,6-дихлорпиримидинил-2)-ацетоуксусной к-ты, т. пл. 102—104° (из бал.-петр. эф. и  $CH_3OH$ ). При прибавлении (30—32°, 5 мин.) 15 мл 11 н. NaOH к р-ру 4,8 г I в 8 мл  $CH_3COCH_2COCH_3$  и 30 мл эфира получают (через 7 мин. подкисляют  $CH_3COOH$ ) 1 г 3-(5-амино-4,6-дихлорпиримидинил-2)-ацетилацетона, т. пл. 181—183° (из толуола). К  $CH_3ONa$  (из 2,3 г Na и 50 мл  $CH_3OH$ ) прибавляют порциями при 28—32° р-р 4,8 г I в 40 мл  $CH_3OH$ , получают 4 г 4,6-диметокси-5-нитропиримидина, т. пл. 173—174° (из  $n$ - $C_4H_9OH$ ). Б. Дубинин

**8060. Получение 2-замещенных 5-нитропиримидинов конденсацией натрийнитромалонного альдегида с амидинами. Фанта, Хедман (2-substituted 5-nitropyrimidines by the condensation of sodium nitromalonaldehyde with amidines. Fanta Paul E., Hedman Edward A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, №7, 1434—1437 (англ.)**

Изучена р-ция Na-нитромалонного эфира (I) с арил (или алкил) амидинами  $NN = CRNH_2$  (II). В водн. р-ре в присутствии при тритона Б (40%-ный р-р гидрата окиси бензилтриметиламмония) (III) р-ция протекает согласно ур-нию с образованием 2-замещ. 5-нитропиримидинов  $[O = CHC(NO_2)CH = O] Na + II \rightarrow$

$\rightarrow RC = NCH = C(NO_2)CH = N$  (IV). Попытка применения в р-ции алкил (или оксалкил) амидинов не увенчалась успехом. Получены следующие IV (пересчитаны R (одинаковой для II и IV), т. пл. в °C хлоргидрата II, выход в % и т. пл. в °C IV:  $C_6H_5$  (IVa), 70—73, 79, 222—223,5;  $n$ - $C_3H_7$  (IVb), 215—216, 87, 249—250;  $n$ - $CH_2OC_6H_4$ , 216—218, 30, 216—218;  $n$ - $BrC_6H_4$ , 261—263, 89, 225—227;  $n$ - $ClC_6H_4$ , 240—244, 81, 170—171,5;  $n$ - $FC_6H_4$ , 209—211, 71, 154—155;  $n$ - $NO_2C_6H_4$ , 294—295, 48, 235—237;  $n$ - $NH_2SO_2C_6H_4$ , 207—209, 41, 268—270;  $n$ - $C_6H_5C_6H_4$ , 245—249, 85, 253—254;  $m$ - $NO_2C_6H_4$ , 238—242, 79, 133—134; 3,4- $(CH_3O)_2C_6H_3$ , 234, 67, 182—183; 3- $C_5H_4N$ , 190—194, 36, 202—203;  $C_6H_5CH_2$ , 151—153, 71, 170; 3,4- $(CH_3O)_2C_6H_3CH_2$ , 153—155, 38, 235;  $C_6H_5CH_2CH_2$  =  $CH$ , 68—70, 81, 219—220;  $C_6H_5COCH_2$  =  $CH$ , 210—211. Хороший выход (85%) IVa получен при замене III смесью  $C_5H_5N \cdot (CH_3CO)_2O$  (90°, 15 мин.). Некоторые IV испытывались микробиологически как антиметаболиты. Выход IV не зависит от основности II и, очевидно, зависит от конкуренции р-ции конденсации и гидролиза II: последний сопровождается расщеплением II с выделением  $NH_3$ , который с I образует солистые в-ва. Изучено восстановление некоторых IV, но общий метод не найден. Диазотирование 5-ам-

но-2-фенилпиримидина (V) не удалось. Установлено, что при смешении водн. р-ров эквимолекулярных кол-в  $H_2NC(C_6H_5) = NH \cdot HCl \cdot 2H_2O$  (IIa) и  $I \cdot H_2O$  получается не 2-фенил-5-нитропропиримидин, а нестойкая соль; хлоридрат л-толуамидина в тех же условиях образует более прочную соль.  $[CH_3C_6H_4C(=NH_2)NH_2]^+ \cdot [O=CHC(NO_2)CH=O]^-$ , т. пл. 148—150°, которая при нагревании (2 часа при 70°) с малым кол-вом III переходит в IV. Хлоридраты II получают обработкой соответствующего нитрила в абс.  $CH_3OH$  небольшим избытком  $HCl$  (газ) и разложением выделенного абс. эфиром хлоридрата иминоэфира 10%-ным р-ром  $NH_3$  в  $CH_3OH$ . К 0,01 моля IIa и 0,01 моля  $I \cdot H_2O$  в 25 мл воды прибавляют 1 мл III, нагревают (4 часа, 65—70°) и оставляют на 12 час. при ~0°, получают IVa. Суспензию 0,2 г IVa в 10 мл 4%-ного  $NaOH$  нагревают с 1,05 г  $Na_2S_2O_4$ , фильтрат охлаждают до 5° и обрабатывают 2 мл  $(CH_3CO)_2O$ , получают 5-ацетиламино-2-фенилпиримидин, т. пл. 208—209° (из 20%-ного сп.), или восстанавливают  $H_2$  (2 г IV, 200 мл абс. сп., 0,6 г 5%-ного  $Pd/C$ , ~20°, 0,5 часа при 3 атм); р-р выпаривают досуха в вакууме при ~100°, из остатка экстрагируют  $V$  кипящим  $C_6H_6$ , выход 88%, т. пл. 90,5—92°. Аналогично получают 5-амино-2-л-толилпиримидин, выход 95%, т. пл. 183,5—184°. 2-(4-хлорфенил)-2-(4-бромфенил)- и 2-(4-метоксифенил)-пиримидины восстановить не удалось. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 839. П. Соков 8061.

**Получение 4-метилурацила на базе дикетена. Хромов-Борисов Н. В., Карлинская Р. С., Ж. общ. химии, 1956, 26, №6, 1728—1729**  
Улучшен метод получения 4-метилурацила (I) — средства лечения при лейкопении. 46 мл 92%-ного дикетена, 31,6 г мочевины в 250 мл  $C_6H_5Cl$  нагревают до 80°, через 50 мин. прибавляют 2 мл пиридина (<125°); выход I 64—65%. О. Михайлова 8062.

**Взаимодействие гидрата гидразина с 2-нитроиндандионом-1,3. Ванаг Г. Я., Мацканова М. А., Ж. общ. химии, 1956, 26, №6, 1749—1755**  
При р-ции 2-нитроиндандиона-1,3 (I) в спирт. р-ре с избытком  $N_2H_4 \cdot H_2O$  образуется 1-нитрометилфталозон-4 (II), строение которого доказано гидролизом в фталозонкарбоновую к-ту (III), декарбоксилированную нагреванием в  $C_6H_5NO_2$  в фталозон, т. пл. 183° (из воды), метилированием  $CH_3I$  в 3-метилфталозон, т. пл. 112—113° (из этилацетата). Бромированием II получено в-во, имеющее, по-видимому, строение 1-бромнитрометил-3-бромфталозона (IV), так как 1 атом Br в виде  $HBrO$  отщепляется уже при 20° от IV, суспендированного в воде, причем образуется, вероятно, 1-нитрометил-3-бромфталозон, т. пл. 168—170° (из  $CH_3COOH$ ), а второй атом Br отщепляется только при длительном нагревании с  $C_2H_5ONa$ . При кипячении этилового эфира  $\omega$ -нитроацетофенон- $\alpha$ -карбоновой к-ты (V) с  $N_2H_4 \cdot H_2O$  в спирт. р-ре получен фталгидразид, т. пл. 342—345° (из  $CH_3COOH$ ). Предположено, что при р-ции I с  $N_2H_4 \cdot H_2O$  образующийся первоначально гидразон I под влиянием избытка  $N_2H_4 \cdot H_2O$  превращается в гидразон V, который теряет молекулу воды и циклизуется во II. К 3,8 г I в 0,1 л спирта приливают по каплям 2,5 г  $N_2H_4 \cdot H_2O$ , нагревают 3 часа при 120° и получают II, выход 73,2%, т. пл. 215° (из сп. или  $CH_3COOH$ ), 0,3 г II и 30 мл разб.  $H_2SO_4$  нагревают 30 мин. при 100° и отделяют III, выход 0,22 г, т. пл. 229—230°, аммонийная соль (моногидрат), т. пл. 257—260°; пиперидиновая соль, т. пл. 237—240° (разл.); этиловый эфир, т. пл. 169° (из сп.). 3 г II в 0,1 л  $CH_3COOH$  бромруют при 100° и получают IV, выход 2 г, т. пл. 208° (из  $CH_3COOH$ ). Д. Витковский 8063.

**Аналоги метаболитов. V. Приготовление некоторых замещенных пиразиннов и имидазо-(b)-пиразиннов. Мьюлман, Дей (Metabolite analogs.**

V. Preparation of some substituted pyrazines and imidazo[b]pyrazines. Muehlmann Frank L., Day Allan R., J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, №1, 242—244 (англ.)

В связи с синтезом замещ. пиразиннов (см. сообщение IV. РЖХим, 1956, 46985), как возможных антагонистов некоторых пиримидинов и пуринов, изучена конденсация диацетила (I), а также бисульфитных производных глиоксали (II) и метилглиоксали (III, альдегид IV) с  $H_2N-CH(CONH_2)_2$  (V) в соответствующие амиды 2-окси-5,6-диметил-(VI), 2-окси-(VII) и 2-окси-6-метил-(VIII, к-та IX) пиразинкарбоновых-3 к-т. VII и VIII р-цией Гофмана превращены в соответствующие 2-окси-3-амино-(X) и 2-окси-3-амино-6-метил-(XI) пиразинны. Из X получен 2-хлор-3-аминопиразин (XII), превращенный в 2,3-диаминопиразин (XIII). При взаимодействии XIII с  $CH(OC_2H_5)_2$  (XIV),  $(CH_3CO)_2O$  (XV),  $H_2N-CO-NH_2$  (XVI) и  $CH_2(OH)CO_2H$  (XVII) соответственно получены незамещ. (XVIII), 2-метил-(XIX) 2-окси-(XX) и 2-оксиметил-(XXI) имидазо-(b)-пиразинны. В отличие от ранней работы (Jones R. G., J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 78) установлено, что проведение конденсации I с V при 85° в отсутствие  $NaOH$  дает увеличение выхода VI до 70—80%. Авторы считают, что полученный Лижонсом продукт конденсации IV с V является изомерным VIII амидом 2-окси-5-метилпиразинкарбоновой-3 к-ты (XXII, к-та XXIII). Это подтверждено различием т-р плавления VIII и XXII, IX и XXIII, а также идентичностью IX к-те, полученной из 7-метилурацила. При конденсации  $CH_3COCO_2C_2H_5$  (XXIV), с V получен амид 2,5 (или 6)-диокс-5 (или 6)-метилпиразинкарбоновой-3 к-ты (XXV). К р-ру 170 г полуидрата II в 400 мл воды прибавляют 58,5 г V, размешивают 3 часа при 80°, добавляют 170 г  $CH_3COONa$ , охлаждают до 20° и постепенно обрабатывают при 60—65° 130 мл 30%-ной  $H_2O_2$ , получают VII, выход 85%, т. пл. 270° (разл.; из воды). К 36 мл 40%-ного р-ра IV и 30 г  $NaHSO_4$  постепенно прибавляют 100 мл 1%-ного  $NaOH$  и аналогично VII, получают VIII, выход 45%, т. пл. 227° (из 75%-ного сп.). Нагревание (~100°, 20 час.) 4 г VIII с 20 мл 5 н.  $NaOH$  и последующая нейтр-ция р-ра конц.  $HCl$  приводит к IX, выход 82%, т. пл. 205° (разл.; из воды). К суспензии 23,4 г V в 200 мл абс.  $CH_3OH$  и  $CH_3ONa$  (из 6 г Na и 100 мл  $CH_3OH$ ) прибавляют по каплям р-р 30 мл XXIV в 100 мл абс.  $CH_3OH$ , нагревают до кипения, выдерживают ~2 часа, охлаждают 12 час., осадок растворяют в 200 мл воды с помощью небольшого кол-ва  $NaOH$ , подкисляют конц.  $HCl$ , получают XXV, выход 25%, темнеет при 240°, т. пл. ~360° (из воды, 1 : 500). К р-ру 132 г  $KOH$  в 1 г воды при 5° постепенно прибавляют 21,4 мл  $Br_2$ , 500 мл ледяной воды и 55,6 г VII, нагревают до 85°, выдерживают 1,5 часа, охлаждают, подкисляют конц.  $HCl$  и после подщелачивания конц.  $NH_4OH$  получают X, выход 97%, т. пл. 300—301° (разл.; из воды). Аналогично VIII получают XI, выход 94%, т. пл. 335—337° (разл.; из воды, 1 : 500). К 2,2 г X приливают 5 мл охлажд.  $POCl_3$ , прибавляют по каплям 0,5 мл ледяной воды, сосуд закрывают, р-р перемешивают с помощью магнитной мешалки, нагревают до 115° за 6 час., охлаждают до 10°, 10 порциями прибавляют 20—30 г льда, сливая р-р после каждого прибавления; объединенные р-ры обезвечивают углем, охлаждают до 10°, прибавляют конц.  $NH_4OH$  и после охлаждения (12 час.) отсасывают смесь X и XII, из которой экстракцией  $CHCl_3$  получают XII, выход 27—38%, т. пл. 169°. 12,95 г XII и 40 мл конц.  $NH_4OH$  нагревают (трубка, 135°, 24 часа) с небольшим кол-вом свежевосстановленной  $Si$ , обрабатывают горячей водой, из которой экстрагируют этилацетатом XIII, выход 50—59%, т. пл. 203°. 2 г XIII нагревают 2 часа при 140—145° с 10 мл XIV, прибав-



ляют 20 мл 10%-ного NaOH и уголь, кипятят 10 мин. и из фильтрата при подкислении  $\text{CH}_3\text{COOH}$  получают XVIII, выход 78%, т. пл. 257° (из воды). Аналогично при нагревании (140°, 1 час) 2 г XIII с 10 мл XV получают XIX, выход 82%, т. пл. 370° (разл.; из воды); из 2 г XIII и 2 г XVI (160°, 2 часа) с последующей обработкой смеси 50 мл 2%-ного NaOH получают XX, выход 90%, т. пл. 336° (из сп.). Из 2 г XIII и 3 г XVII (140—145°, 2 часа) получают XXI, выход 73%, т. пл. 309° (разл.; из воды). Р. Глушков

**8064. Синтетические анальгетики: пиперазиновые аналоги 6-диметиламино-4,4-дифенилгептан-3-она (метадона). Саймерман-Крейг, Гарри-сон, Тейт, Торп, Ладд (Synthetic analgesics: piperazine analogues of 6-dimethylamino-4,4-diphenylheptan-3-one («methadones»)). Сумерман-Краиг J., Harrison R. J., Tate M. E., Thorp R. H., Ladd R.), Austral J., Chem., 1956, 9, № 1, 89—94 (англ.)**

Синтезирован 4,4-дифенил-6-(4-метил-1-пиперазино)-гептанон-3 (I), являющийся N-метилпиперазиновым аналогом «метадона» (фенадона СССР), а также 3,3-дифенил-1-(4-метил-1-пиперазино)-гексанон-4 (II) и дийодметилат II (III). Установлено, что болеутоляющая активность (БА) I и III соответствует 0,5—0,7 БА морфина, тогда как II не обладает БА. Высказано предположение о причине зависимости БА I и III от наличия в них  $\text{CH}_3$ -группы. К 5,8-г 90%-ной  $\text{HCOOH}$  прибавляют ( $\sim 0^\circ$ ) 7,2 г 1,2'-оксидипиперазина (IV) и затем 4,6 г 36%-ного  $\text{CH}_2\text{O}$ , нагревают ( $\sim 100^\circ$ , 6 час.), обрабатывают 11 мл конц.  $\text{HCl}$ , отгоняют  $\text{HCOOH}$  и  $\text{CH}_2\text{O}$ , подщелачивают и извлекают  $\text{CHCl}_3$  1,2'-оксидил-4-метилпиперазин (V), выход 75%, т. кип. 88°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,4848, т. пл. 37,5—38°. Кипятят 30 мин. р-р 2,3 г V в 20 мл сухого  $\text{C}_6\text{H}_6$  с 3,8 г  $\text{SOCl}_2$ , выделяют дихлоргидрат 1,2'-хлортил-4-метилпиперазина (VI); основание VI извлекают  $\text{C}_6\text{H}_6$  из щел. р-ра, т-ра плавления дипикрата  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_9$  235—236° (разл.; из  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (VII)), который при кристаллизации из VII теряет  $\text{HCl}$  и превращается в дипикрат 1-этиленпиперазина-4-метилпиперазина (VIII), т. пл. 242,5—243°, а в результате дальнейшей кристаллизации образует димер VIII, т. пл.  $>360^\circ$ . Р-р  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{Na})\text{CN}$  (из 10 г  $\text{NaNH}_2$  и 40 г  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCN}$  в 150 мл сухого  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) размешивают с р-ром основания VI (из 0,1 моля V) в 50 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  (25°, 14 час), извлекают 2н.  $\text{HCl}$ , подщелачивают и извлекают  $\text{CHCl}_3$  1,1-дифенил-3-(4-метил-1-пиперазино)-н-пропилианид (IX), выход 61% (считая на V), т. пл. 99,5—100° (из петр. эф.); дипикрат, т. пл. 250° (из VII). Из р-ра 9,6 г IX в 50 мл сухого толуола и р-ра  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  (из 2,4 г Mg) в 100 мл эфира (95°, 16 час.) выделяют 3,3-дифенил-4-имино-1-(4-метил-1-пиперазино)-н-гексан (X), выход 76%, т. кип. 156—160°/0,06 мм; дипикрат, т. пл. 231° (разл.; из VII). 7 г X кипятят 8,5 часа с 50 мл 20%-ной  $\text{HBr}$ , подщелачивают NaOH и извлекают  $\text{CHCl}_3$  II, выход 55%, т. кип. 151—165°/0,05 мм,  $n_D^{15}$  1,5716; дипикрат, т. пл. 238,5° (из VII); диоксалат, т. пл. 219°; III, т. пл. 266—267° (разл.; из  $\text{CH}_3\text{OH}$  + сп.). Из III и пикрата I образуется дипикрат 3,3-дифенил-1-(1',4',4'-триметил-1'-пиперазиний)-гексанон-4, т. пл. 201° (эф. + ацетон). Из 16,4 г 1-метилпиперазина, 26 г 3-бром-1,1-дифенил-н-бутиланида (XI) и 0,1 г  $\text{CuSO}_4$  (170°, 6 час.) выделяют, после обработки эфиром и извлечении 2 н.  $\text{HCl}$ , 1,1-дифенил-3-(4-метил-1-пиперазино)-н-бутиланид (XII), выход 24%, т. пл. 107° (из петр. эф.); дипикрат, т. пл. 229° (из ацетона). Аналогично из 11,5 г пиперазина, 14 г XI и 0,5 г  $\text{CuSO}_4$  получают дипикрат 1,1-дифенил-3-(1'-пиперазино)-н-бутиланида, т. пл. 184° (из ацетона); при метилировании ( $\text{HCOOH}$  и  $\text{CH}_2\text{O}$ , 100°, 6 час.) образует XII. При р-ции 1,36 г XII с  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  (из 0,57 г Mg) и омыления продукта

2 н.  $\text{HCl}$  (кипчение 2,5 часа) получают, как описано для II, 1,96 г I, т. пл. 118—118,5° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), возгоняется при 110°/0,01 мм; дипикрат, т. пл. 203° (из ацетона.) Е. Головинская

**8065. Синтез 2,4-диоксо-3-азахинолизида (2,6-диоксо-3,4-тетраметилгексагидропиримидин). Винтерфельд, Гёбель (Synthese des 2,4-Dioxo-3-azachinolizidins (2,6-Dioxo-3,4-tetramethylenhexahydropyrimidin)). Winterfeld Karl, Göbel Wilhelm), Chem. Ber., 1956, 89, № 7, 1642—1645 (нем.)**

Метиловый эфир 2-пиперидилуксусной к-ты (I) при конденсации с этилуретаном (II) дает 2,4-диоксо-3-азахинолизин (III), последний с  $\text{CH}_2\text{N}_2$  образует 2,4-диоксо-3-азаметилхинолизин (IV). При нагревании со щелочью III превращается в (N-карбаминил-пиперидил-2)-уксусную к-ту  $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{N}-$

$\text{CONH}_2$  (V). Метиловый эфир V (VI) разлагается при перегонке с образованием I и III. I синтезируют из метилового эфира 2-пиридилуксусной к-ты, выход 82%, т. кип. 101—103°/16 мм; пикрат, т. пл. 130—134° (из сп.). К 0,218 г атома Na в 80 мл абс. эфира добавляют 0,225 моля II в 70 мл абс. эфира, после р-ции кипятят 3 часа и при охлаждении приливают по каплям 0,178 моля I, выдерживают 4 часа при  $\sim 20^\circ$ , затем кипятят 4 часа, эфир удаляют, заменяя его  $\text{C}_6\text{H}_6$ , последний медленно отгоняют (под конец — в вакууме), остаток растворяют в 100 мл холодной воды, добавляют 100 мл  $\text{CHCl}_3$  и при охлаждении — 25%-ную  $\text{HCl}$  до кислой р-ции на конго, из органич. слоя выделяют III, выход 51,7%, т. пл. 186—188,5° (из сп.). К р-ру 18 ммоль III в 11 мл 10%-ного KOH прибавляют р-р 18 ммоль  $\text{AgNO}_3$  в 1 мл воды, выход Ag-соли III 63%. К 1 г III в 8 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  + 0,5 мл воды медленно добавляют эфир. р-р  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , через 36 час. выпадает осадок (в присутствии 2 мл воды — через 12 час.), р-рители удаляют перегонкой с  $\text{C}_6\text{H}_6$ , выход IV 78%, т. пл. 76—78° (из эф.). 0,5 г III нагревают (70—80°, 20 мин.) с 1 мл 30%-ного KOH и, подкисляя  $\text{HCl}$  до pH 5—6, выделяют V, выход 54%, т. пл. 153—155° (разл.), вторая т. пл. 181—182°; при медленном нагревании до 188° из расплава выделяют III, выход 83%; последний получают также кипячением V с избытком  $\text{CH}_3\text{COCl}$ . 1 г V в эфире обрабатывают  $\text{CH}_2\text{N}_2$  в присутствии 5 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , получают VI; пикрат, т. пл. 103—105° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). С. Гурвич

**8066. Синтез 10-азахинолизида (1,2-циклотетраметилпиперазина) и 1,4-диоксо-2,3-циклотетраметилхинолизида (1,4-диоксо-2,3-циклотетраметилтетрагидрофтализида). Ринк, Грабовский (Die Synthese des 10-Azachinolizidins (1,2-Cyclotetra-methylenpiperidazin) und des 1,4-Dioxo-2,3-cyclotetramethin-chinolizidins (1,4-Dioxo-2,3-cyclotetramethylen-tetrahydrophthalazin)). Rink Melanie, Grabowski Kurt), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 14, 326 (нем.)**

При действии бутадиена на диэтиловый эфир азокрбонной к-ты получают 1,2-дикарбэтокситетрагидропиридазин (I), т. кип. 95—97°/0,02—0,03 мм, который при р-ции с  $\text{Br}_2$  в  $\text{CHCl}_3$  дает 1,2-дикарбэтоксид-4,5-дибромпиперазин, т. пл. 61—62° (из 50%-ного сп.). При гидрировании I образуется 1,2-дикарбэтоксипиперазин  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCN}(\text{CH}_2)_4\text{NCOOC}_2\text{H}_5$ , т. кип. 97—

99°/0,01 мм, переходящий при многочасовом омылении с метанольным KOH в незащел. пиперазин (II), т. кип. 51—52°/11 мм; моноперхлорат, т. кип. 182—185°. При кипячении спирт. р-ра II с ангидридом фталевой к-ты получают при охлаждении 1,4-диоксо-2,3-циклотетраметилхинолизин (III), т. пл. 158—160° (из воды); из маточного р-ра кристаллизуется при долгом стоя-

нии 1-(*o*-карбоксибензоил)-пиперидазин, который при нагревании превращается в III. При продолжительном кипячении смеси II и 1,4-дихлорбутана в водн. р-ре щелочи образуется 10-азахинолизидин, выделенный в виде весьма гигроскопич. диперхлората, т. пл. 229° (в запаянном капилляре).

Б. Дубинин 8067. Некоторые реакции 5, 10-диоксида 2-хлорфеназина. Ландкуист (Some reactions of 2-chlorophenazine 5:10 dioxide. Landquist J. J. Chem. Soc., 1956, July, 2550—2551 (англ.))

При р-ции 5, 10-диоксида 2-хлорфеназина (I) с реагентами, способными к окислению, наряду с заменой атома Cl происходит восстановление оксидных групп. 3 г I и 30 мл пиперидина кипятят 1,5 часа, выливают в 300 мл воды, подкисляют HCl, фильтрат подщелачивают и осадок экстрагируют кипящим  $C_6H_6$ . Добавлением петр. эфира получают 1,35 г 5, 10-диоксида 2-N-пиперидилфеназина, т. пл. 174° (из бал. петр. эф.); из маточного р-ра выделяют 0,3 г 5 (или 10)-монооксида, т. пл. 159° (из лигр.). При р-ции I с 3-N-пиперидилпропиламином получен 2-хлорфеназин. Смесь 0,5 г I в 10 мл спирта и 0,37 г  $HSCH_2COOH$  в 3,5 мл 10%-ного NaOH кипятят 80 мин., разбавляют водой и фильтрат подкисляют, получают 0,45 г 2-карбоксиметилтиофеназина, т. пл. 245—246° (из сп. и  $n-C_4H_9OH$ ).

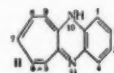
Б. Дубинин 8068. Синтезы в ряду феназина V. Амины. Вивиян (Phenazine syntheses. V. Amines. Vivian Donald L., J. Organ. Chem., 1956, 21, №5, 565—566 (англ.))

Разработан практич. метод получения 1-аминофеназина (I). Из замещ. 2-нитрофениламина (II) синтезируют 2-хлорфеназины (III), которые действием  $NH_3$  превращены в 2-аминофеназины (IV). Смесь 1 г 6-амино-II, 1,3 г  $Fe(COO)_2 \cdot 2H_2O$  (V) и 10 г Pb нагревают 10 мин. при 250—260°, перегонкой в вакууме выделяют неочищ. I, выход 30%, который пересаживают  $NH_4OH$  из  $H_2SO_4$ , т. пл. 183—185° (здесь и далее исправлены). Аналогично из 2 г 5-хлор-4'-N,N'-диметиламино-II, 2,6 г V и 20 г Pb (255—265°, 8—10 мин., т-ра в смеси <280—290°) получают 0,8 г 7-N,N'-диметиламино-III, т. пл. 209—210° (из сп.), из которого (1,2 г) описанным ранее методом (Pachter, Kloetzel, J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 971) нагреванием с 30 мл  $NH_4OH$  (автоклав, немного  $Cu_2Cl_2$ , 14 час.) получают 0,65 г 7-N,N'-диметиламино-IV, не плавится при 310° (возгонка в вакууме). Смесь 39,4 г 2,5-дибромнитробензола, 20 г N,N'-диметил-*l*-фенилендиамина (VI), 20 г  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$  и 520 мл спирта кипятят 134 часа и отфильтровывают 24,6 г 4'-бром-4'-N,N'-диметиламино-II (IIa), т. пл. 147—148° (из абс. сп.). Из 2 г IIa 2,5 г V и 20 г Pb (максимум 281°, 5,5 мин., перегонка при 250°/0,2 мм) получают 0,7 г 2-бром-8-N,N'-диметиламинофеназина (VII), т. пл. 199—207° (из сп.). Из 1 г VII (225°, 14 час., 20 мл конц.  $NH_4OH$ , 0,2 г  $Cu_2Cl_2$ ) получают 0,4 г неочищ. 8-N,N'-диметиламино-IV (основание «нейтр. фиолетового»), т. пл. 232,5° (темнеет при 183°, возгонка при 225°/0,2 мм). Смесь 170 г 2,5-дибром-4-нитротолуола, 87,5 г  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ , 87,5 г VI и 2,3 л спирта кипятят 4 недели, выход 4-бром-4'-N,N'-диметиламино-5-метил-II (IIb) 160,5 г, т. пл. 198—199° (из абс. сп.). Из 2 г IIb (максимум 225°, 25—30 мин.) получают 1,3 г 2-бром-8-N,N'-диметиламино-3-метилфеназина, т. пл. 203—205° (разл.; из абс. сп.), который превращают (1 г в-ва, 10 мл  $NH_4OH$ , 0,2 г  $Cu_2Cl_2$ , 225°, 16 час, перегонка 10 час. при 155—160°/0,2 мм) в 8-N,N'-диметиламино-3-метил-IV (основание «нейтр. красного»), т. пл. 171—187°, выход 0,3 г. Из 1 г 8-хлорфеназинола-2 (12 мл  $NH_4OH$ , 0,1 г  $Cu_2Cl_2$ , 225°, 16 час.) получают 0,2 г 8-аминофеназинола-2, не плавится при 350° (возгонка при 165°/0,15 мм). Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 12926.

Б. Дубинин

8069. Синтезы бензо-(b)-тропазинов. Нодзоэ, Китахара, Такаэ, Сасаки (Syntheses of benzo[b]tropazines. Nozoe Tetsuo, Kitahara Voshio, Takase Kahei, Sasaki Masahiko, Proc. Japan. Acad., 1956, 32, №5, 349—352 (англ.))

Кипячением в течение нескольких часов 2-хлортропамина или метилового эфира трополона с *o*-фенилендиамином (I) в абс. спирте получено нестойкое к к-там и устойчивое к щелочам в-во, т. пл. 216°, которое предложено называть бензо-(b)-тропазином (II). II гидрируется в метанольном р-ре над Pt, поглощая 4H<sub>2</sub> и превращаясь в 5,6,7,8,9, 11, 9a, 11a-октагидробензо-(b)-тропазин (III), т. пл. 123°, диацетат, т. пл. 163°; при частичном гидрировании II (2H<sub>2</sub>) получается тетрагидропроизводное II (IV), т. пл. 81°, пикрат, т. пл. 139°. Строение IV доказано его образованием при кипячении 6 час. I с циклогептандионом-1,2 (V) в абс. спирте, а строение III — его образованием при каталитич. гидрировании продукта этой конденсации. Аналогичным образом из трополона карбоновой-3 к-ты (VI) и 3,4-диаминотолуола (VII) синтезирован 2-метилбензо-(b)-тропазин, т. пл. 209° (разл.), гидрированный в соответствующее октагидросоединение, т. пл. 93°, диацетат, т. пл. 132°, полученное также гидрированием 2-метил-5,6,7,8-тетрагидробензо-(b)-тропазина, т. пл. 104°; пикрат, т. пл. 155°, образующегося при конденсации V и VII. VI декарбоксилируется при р-ции с  $N_2H_4 \cdot H_2O$  или при кипячении 8 час. в спирте с 2—3 молями I, причем в первом случае образуется 2-гидразинотропон, а во втором — II и незначительное кол-во комплексного соединения VI и II с 1 молем кристаллизационной воды, т. пл. 204° (разл.).



Д. Витковский 8070. Пурины. VI. Получение некоторых 6-замещенных и 6,9-дизамещенных пуринов. Дейли, Кристенсен (Purines. VI. The preparation of certain 6-substituted- and 6,9-disubstituted purines. Daly John W., Christensen Bert E., J. Organ. Chem., 1956, 21, №2, 177—179 (англ.))

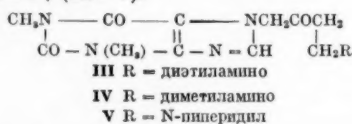
С целью изучения ростовых факторов синтезирован 6-фурилпиридинопурин (кинетин) (I) и ряд подобных ему производных аденина (II). Из 4,6-пиридиндиона (III) путем его нитрования, замены Cl обеих HO-групп в 5-нитропиридиндионе-4,6 (IV), частичного аммонолиза 5-нитро-4,6-дихлорпиридиндиона, взаимодействия образовавшегося 4-амино-5-нитро-6-хлорпиридиндиона (V) с аминами и восстановления  $NO_2$ -группы получены различные производные 4,5-диаминопиридиндиона (VI), замещ.  $RR'N$ -группой в положении 6; последние подвергались циклизации с целью получения производных пурина (VII). В результате циклизации вместо ожидаемых 6- $RR'N$ -VII были получены 9-замещ. аденины. Строение полученных в-в доказано их превращением в соответствующие 9-R-гипоксантины. Ряд 6- $RR'N$ -VII был получен путем взаимодействия 6-хлор-VII с аминами. К смеси 11,2 г III, 20,4 г 93%-ной  $HNO_3$  и 36 г  $CH_3COONa$  (20 мин., 15—20°—35—40°) добавляют еще 2—8 г  $HNO_3$ , выход IV 70% (ср. Boon и др., J. Chem. Soc., 1951, 96). 4-амино-5-нитро-6- $RR'N$ -пиридиндины (VIII) получают кипячением (1,5 часа) 1 г V с р-ром 2 г  $RR'NH$  в 20 мл  $n-C_4H_9OH$  (перечислены  $RR'N$ , выход в %, т. пл. в°С): морфолино, 79, 176—179° (из  $n-C_4H_9OH$ );  $C_6H_5NH$ , 85, 212—214 (из водн. диоксиана);  $C_6H_5CH_2NH$ , 94, 191—194 (из водн. диоксиана);  $CH_3NH$  (р-ция проведена в воде), 241—245. Взвесь 2 г VIII в 150 мл  $CH_3OH$  гидрируют (2,7 ат) с 3 г скелетного Ni, фильтрат подкисляют разб.  $H_2SO_4$ , выделяют сульфаты 6- $RR'N$ -VI (перечислены  $RR'N$ , выход в %, т. пл. в°С):  $C_6H_5NH$ , 79, >300;  $C_6H_5CH_2NH$ , 64, >300;  $CH_3NH$ , 89, >300. 6-морфолино-VI выделен из р-ра в виде основания после

отгонки  $\text{CH}_3\text{OH}$ . В результате кипячения (2 часа) 0,5 г 6-хлор-VII с р-ром 1 г  $\text{RR}'\text{NH}$  в 10 мл  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$  получают 6- $\text{RR}'\text{N}$  — VII (перечисление прежнее; из 50%-ного сп.):  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$ , 64, 279—282;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}$ , 80, 216—218; морфолино, 63, 301—303. Аналогично получают I, выход 72%, т. пл. 265—266° (из абс. сп.). 0,6 г 6-морфолино-VI в 15 мл 90%-ной  $\text{HCOOH}$  кипятят 15 мин., продувают горячий воздух и далее кипятят 20 мин. с 15 мл  $\text{HCONH}_2$ , выход 6-морфолино-VII 60%. При кипячении (20 мин.) 1 г сульфата 6-анилино-VI (IX) с 10 мл  $\text{HCONH}_2$  образуется 9-фенил-II, выход 71%, т. пл. 235—238°. Его превращают в 6-окси-9-фенил-VII действием 20%-ного р-ра 1 г  $\text{NaNO}_2$  на р-р 0,5 г 9-фенил-II в 20 мл воды с 2 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (70—80°), выход 56%, т. пл. 306—308° (разл.). Аналогично получают 9-метил-II, выход 76%, т. пл. 300° (из воды), 9-бензил-II, выход 53,5%, т. пл. 224—225° (разл.), и из него 6-окси-9-бензил-VII, выход 42%, т. пл. 254—258°. 9-фенил-II может также быть получен: а) кипячением 0,8 г IX с 25 мл 98%-ной  $\text{HCOOH}$  и далее кипячением полученного в этой р-ции 4-амино-5-формилино-6-анилинопиридина (выход 52%, т. пл. 235—238°, размягчается при 195°) с  $\text{HCONH}_2$ , выход 78%; б) из нейтр. р-ра 1 г IX в 300 мл воды и 2 г  $\text{HCSNa}$  (48 час., 20°), выход 78%. Изучены УФ-спектры полученных производных VII при pH 6. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 867. Е. Головинская

#### 8071. О синтезах в ряду теофиллина. Сообщение 3.

Применение реакции Манниха к производным теофиллина. Клоза (Anwendung der Mannich-Reaktion auf Derivate des Theophyllins. 3. Mitteilung über Synthesen in der Theophyllinreihe. Kloss J.), Pharmazie, 1955, 10, №8, 480—481 (нем.).

Нагреванием 7-ацетилтеофиллина (I) с 35%-ным р-ром  $\text{CH}_2\text{O}$  (II) и хлоридатами вторичных аминов получены производные 1'-7-теофиллин-4-диалкиламинобутаноа-2', (III—V).



Эти в-ва обладают спазмолитич. активностью и более сильным диуретич. действием, чем теофиллин. В р-ции I с II и пиперидином получается изомер V. Предположено, что он представляет собой 2'-7-теофиллин-1'-пиперидинобутанон-3'(VI) и образуется за счет конденсации  $\text{CH}_2$ -группы, связанной с N. Взаимодействие I с II и  $\text{RNH}_2 \cdot \text{HCl}$  приводит к образованию смесей. 20 г I и 7 г  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$  нагревают 4 часа с 9 мл II, упаривают в вакууме, остаток обрабатывают водой и р-р подщелачивают, получают 16 г III, т. пл. 76—78° (из сп.); хлоридат, т. пл. 162—164°. Из 20 г I, 7,5 г  $(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$  и 8 мл II (нагревание 6 час.) получают IV, т. пл. 103—105° (из сп.); хлоридат, т. пл. 186—188°. Из 19 г I, 10 г  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HCl}$  и 8 мл II (7—8 час.) получают V, т. пл. 105—107° (из сп.); хлоридат, т. пл. 190—192°. В смесь 2 мл II с 2 мл пиперидина и 8 мл воды вносят при охлаждении частями 5 г I, размешивают 24 часа, обрабатывают 16 мл воды и 5 мл 10%-ного р-ра  $\text{NaOH}$ , извлекают  $\text{C}_6\text{H}_6$  VI, т. пл. 140—142°. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 25805. Е. Головинская

8072. Производные симметричного триазина как антикриптогамные агенты. Фонтана, Канова, Казарини (I derivati della triazina simmetrica come anticrittogamici. Fontana P., Canova A., Casarini B.), Notiz. malatt. piante, 1956, № 35—36, 59—66 (итал.).

Ранее описанным способом (Diels, Ber., 1889, 32,

692), прибавлением по каплям  $\text{HCN}$  к насыщ. р-ру  $\text{Cl}_2$  в  $\text{CHCl}_3$ , содержащему 1—3% абс. спирта, с последующим стоянием при  $\sim 20^\circ$  в течение 12 час. получают 2,4,6-трихлортриазин (I), выход 22—48,3%, т. пл. 145,7° (из хлф.). Конденсацией I с ариламинами по Фирц-Давиду (Fierz-David, Matter, J. Soc. Dyers Colorists, 1937, 53, 424) при хорошем охлаждении (лед с солью) получены (даны в-во, выход в % и т. пл. в° C (из бzl.)): 2,4-дихлор-6-анилилотриазин, 47, 138; 2,4-дихлор-6-охлоранилилотриазин, 90, 157,8; 2,4-дихлор-6-л-хлоранилилотриазин, 90, 190. Эти препараты обладают антикриптогамной активностью против *Alternaria oleracea*, *Plasmopora viticola* и *Cercospora beticola* (испытания проведены со смесями, содержащими 25—50% активного вещества; наполнители — бентонит + 5% лигнорозина или тальк + 5% инвадина). Л. Яновская

8073. Исследование структуры некоторых циклических амидов и родственных тетразолов. Берк, Хербст (A study of the structure of some cyclic amides and related tetrazoles. Burke Richard L., Herbst Robert M.), J. Organ. Chem., 1955, 20, №6, 726—735 (англ.).

Работа проведена для определения положений заместителей в диалкилентамилентетразолах (ДПТ), образующих при действии  $\text{NaN}_3$  и  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  на оксимы циклогексаноа с несимметричными заместителями (Havill и др., J. Organ. Chem., 1950, 15, 58). Так как структуры ДПТ определяются структурами исходных  $\epsilon$ -капролактамов, образующихся при изомеризации оксимов, то  $\epsilon$ -капролактамы превращались в насыщ. алифатич. к-ты для идентификации. Модельные опыты проведены на циклогексаноне (I). Оксим I (II) превращен в  $\epsilon$ -капролактam (III), гидролиз которого приводит к хлоридату  $\epsilon$ -аминокапроновой к-ты (IV). При действии  $\text{NaNO}_2$  на IV, последующем гидролизе и этерификации получена смесь этилового эфира капроновой к-ты (V), этилового эфира  $\epsilon$ -хлоркапроновой к-ты (VI) и этилового эфира  $\epsilon$ -оксикапроновой к-ты (VII); последний при действии P и  $\text{J}_2$  дает этиловый эфир  $\epsilon$ -йодкапроновой к-ты (VIII). Бекмановская перегруппировка оксима 3-метил-5-этилциклогексаноа (IX) приводит к смеси изомерных лактамов (X) и (XI), которые были выделены. X превращен в этиловый эфир 3-этил-5-метилкапроновой к-ты (XII) кроме того, выделены этиловый эфир 3-этил-5-метил-6-хлоркапроновой к-ты (XIII) и этиловый эфир 3-этил-5-метил-6-оксикапроновой к-ты (XIV), т. е. X является 4-этил-6-метил-2-кетогексаметиленмином; XI превращается в этиловый эфир 3,5-диметилазантоновой к-ты (XV) и, следовательно, является 4-метил-6-этил-2-кетогексаметиленмином. Для сравнения XII и XV получены встречными синтезами. X при р-ции с  $\text{PCl}_5$  и последующей обработкой  $\text{HN}_3$  превращается в 7-этил-9-метилентамилентетразол (XVI), идентичный полученному ранее (см. выше ссылку), которому ошибочно была приписана изомерная структура; аналогично из XI получается 7-метил-9-этилентамилентетразол (XVII). К 200 г конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 105° и перемешивании прибавляют 10 г II при т-ре не выше 130°, получают III. 21 г этилового эфира N-нитрозо- $\epsilon$ -карбоксиаминокапроновой к-ты добавляют при охлаждении к суспензии 0,05 г безводн.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в 12 мл сухого  $\text{CH}_3\text{OH}$ , оставляют на 12 час. при 20°, кипятят 1 час, разбавляют 100 мл спирта и гидролизуют над  $\text{PtO}_2$  при 3 ат, получают смесь V, этилового эфира  $\epsilon$ -метоксикапроновой к-ты и VII. Р-р 0,33 моля  $\text{NaNO}_2$  в 40 мл воды добавляют (1 час). к сырому IV (из 0,22 моля III), нагревают 1 час при 100°, экстрагируют  $\text{CHCl}_3$ , р-ритель удаляют, остаток растворяют в 150 мл абс. спирта и гидролизуют над  $\text{PtO}_2$  при 3 ат, смесь концентрируют, добавляют 150 мл абс. спирта и 5 мл конц.



$\text{H}_2\text{SO}_4$ , кипятят 12 час., нейтрализуют, получают 1,8 г V, 2,8 г VI и 4,6 г VII. Соесть 0,04 моля красного P, 0,06 моля VII и 0,06 моля  $\text{J}_2$  кипятят 5 час., получают VIII, выход 43%, т. пл. 42,5–44° (из водн. сп.). 0,01 моля VIII восстанавливают цинком и HCl в спирте, получают V, выход 43%. К 240 г конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  прибавляют при 110–115° и перемешивании 120 г IX (см. ссылку выше) (1,5 часа), охлаждают до 10°, выливают на лед (~1 кг), экстрагируют  $\text{CHCl}_3$ , получают смесь X и XI, выход 75%, т. кип. 170–171,5°/17–18 мм, кристаллизуют из 50 мл  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ , кристаллы экстрагируют 175 мл холодного (0°)  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ , получают 51 г в-ва, т. пл. 70–84°, которое экстрагируют 75 мл холодного (0°)  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ , получают 27 г в-ва, т. пл. 82–96°, 4 раза кристаллизуют из гексана, получают 13 г X, т. пл. 105,5–106°; маточные р-ры раздельно упаривают досуха, остатки экстрагируют холодным (0°)  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ , экстракты упаривают, остатки кристаллизуют из гексана, фракции с т. пл. ниже 75° еще раз экстрагируют  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ , фракции с т. пл. 75–87° объединяют и 12 раз кристаллизуют из гексана, получают 4,55 г XI, т. пл. 100–101°, 0,13 моля X кипятят 1 час с 11 мл конц. HCl и 36 мл воды, р-р выпаривают в вакууме, прибавляют р-р 0,19 моля  $\text{NaNO}_2$  в 32 мл воды, подкисляют (конго рот) HCl (к-той), нагревают 1 час при 100°, экстрагируют  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$  удаляют, остаток растворяют в 100 мл абс. спирта, гидрируют над 0,1 г  $\text{PtO}_2$  при 3 ат, добавляя 5 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и кипятят 12 час., нейтрализуют  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , экстрагируют  $\text{CHCl}_3$ , из  $\text{CHCl}_3$ -р-ра получают 2,5 г в-ва, т. кип. 51–59°/1,9 мм.; 2,3 г этого р-ра растворяют в 5 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и гидрируют над  $\text{PtO}_2$  при 3 ат, получают 1,6 г XII, т. кип. 50–58°/1 мм,  $n_D^{25}$  1,4185; S-бензилтиоурониевая соль к-ты, т. пл. 148,5–149° (из водн. сп.); n-толуидид, т. пл. 57–58° (из водн. сп.); кроме того, из  $\text{CHCl}_3$ -р-ра получают 2,6 г XIII, кип. 87–97°/1,9 мм.; S-бензилтиоурониевая соль к-ты, т. пл. 153–154,5° (из  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ), и 2,1 г XIV, т. кип. 108–113°/2 мм.; S-бензилтиоурониевая соль к-ты, т. пл. 129–129,5° (из  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ). 10 г XI обрабатывают, как описано выше, для X, получают 2 г в-ва, т. кип. 66–69°/2,9 мм, которое (1,7 г) растворяют в 5 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и гидрируют над  $\text{PtO}_2$  при 3 ат, получают 1,2 г XV, т. кип. 50–54°/1 мм,  $n_D^{25}$  1,4191; S-бензилтиоурониевая соль к-ты, т. пл. 140–141° (из водн. сп.); n-толуидид, т. пл. 62–64° (из водн. сп.). Смесь  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  и  $\text{iso-C}_4\text{H}_9\text{COOH}$  (4 : 1) пропускают над  $\text{ThO}_2$  на пемзе при 450° (см. Blatt, Org. Syntheses, Coll. Vol., 1943, II, 389), получают этилзобутилкетон (XVIII), выход 41%; XVIII с выходом 47% получают из  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cd}$  и  $\text{iso-C}_4\text{H}_9\text{COCl}$  (Cason, Chem. Revs., 1947, 40, 15). Из XVIII в  $\text{BrCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  получают (Nelson, Gottfried, J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 970) оксиэфир, который дегидратируют с помощью  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Kon, Nargund, J. Chem. Soc., 1932, 2461), получают смесь этиловых эфиров 3-этил-5-метилгексеновых к-т (XIX), выход 43%, т. кип. 103–106/19–20 мм. Аналогично из 4-метилгексанола-2 и  $\text{BrCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  получают смесь этиловых эфиров 3,5-диметилгексеновых к-т (XX), выход 31%, т. кип. 98–102°/18 мм, 100–108°/16 мм. 30 г XIX в 30 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  гидрируют над 0,2 г  $\text{PtO}_2$  при 3 ат, получают XII, выход 88%, который при омылении дает 3-этил-5-метилнапроновую к-ту, т. кип. 86–90°/0,6 мм,  $n_D^{25}$  1,4321,  $d_4^{25}$  1,4301,  $d_4^{20}$  0,907. 29 г XX в 30 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  гидрируют над 0,2 г  $\text{PtO}_2$  при 3 ат, получают 18 г XV, который при омылении дает 3,5-диметилэнантовую к-ту, т. кип. 87–90°/0,7 мм,  $n_D^{25}$  1,4319,  $n_D^{25}$  1,4300,  $d_4^{20}$  0,906. К р-ру 0,032 моля XI в 45 мл сухого  $\text{C}_6\text{H}_6$  при 20° прибавляют 0,037 моля  $\text{PCl}_5$ , при энергичном перемешивании и охлаждении за 30 мин. прибавляют 50 мл

10%-ного р-ра  $\text{NH}_3$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$ , оставляют на несколько часов при 20°, кипятят 6 час., выпадает 1 г смеси XI и XVII; р-р упаривают, получают масло, кипятят с гексаном, получают 0,5 г XVII, т. пл. 79,5–80,5°. Аналогично из 0,032 моля X, 0,037 моля  $\text{PCl}_5$  и 50 мл 10%-ного р-ра  $\text{NH}_3$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$  получают 0,5 г XVI, т. пл. 87–88° (из гексана).

Г. Швехгеймер

8074. Синтезы органических флуоресцирующих соединений. XXVI. Синтезы производных 9-карбоксиметил-3,6-диаминокарбазолдисульфокислоты с различными заместителями в двух аминогруппах. О да, Йосида, Ясуда. XXVII. Синтез 9-карбоксиметил-3, 6-бис-(4-окс-6-замещенных-2-сим-триазиламино)-карбазолмоносульфокислоты. Йосида, Ясуда. XXVIII. Синтез 9-карбоксиметил-3,6-бис-(4,6-дизамещенных-2-сим-триазиламино)-карбазолдисульфокислоты. Йосида, Ясуда. XXIX. Синтез асимметричных производных 9-карбоксиметил-3,6-диаминокарбазолмоносульфокислоты. Йосида, Ясуда. XXX. Перегруппировка  $\text{SO}_2\text{H}$ -группы при сульфировании 3,6-динитрокарбазола. Йосида. XXXI. Влияние стерических препятствий на флуоресцирующее получение производных 3,6-диаминокарбазола. Йосида (有機螢光物質の合成に関する研究・第26報・9-カルボキシメチル-3,6-ジアミノカルバゾールジスルホン酸の非対称型置換体の合成・小田良平・吉田善一・安田良一・第27報・9-カルボキシメチル, 3,6-ビス(4-ヒドロキシ-6-置換-2-ス-トリアジラミノ)カルバゾールモノスルホン酸の合成・吉田善一・安田良一・第28報・9-カルボキシメチル-3,6-ビス(4,6-置換-2-ス-トリアジラミノ)カルバゾールモノスルホン酸の合成・吉田善一・安田良一・第29報・9-カルボキシメチル-3,6-ジアミノカルバゾールジスルホン酸の非対称型誘導体の合成・吉田善一・安田良一・第30報・3,6-ジニトロカルバゾールのスルホン化におけるスルホ基の轉位について・吉田善一・第31報・3,6-ジアミノカルバゾール誘導体における立體障害効果の發光性に及ぼす影響・吉田善一), 工業化學雜誌, Kōgō kagaku daisei, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Sect., Chem. Sec., 1953, 56, №7, 549–551; №9, 711–713; 713–714; 714–716, 1954, 57, №3, 238–241; 241–243 (япон.).

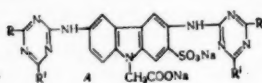
Сообщение XXVI. Получены несимметричные  $\text{N}^{\text{N}}$ -дизамещ. производные 9-карбоксиметил-3,6-диамино-1,8-карбазолдисульфокислоты (I) с заместителями (R и R' соответственно  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCO}$ , анилиноокситриазинил и  $n\text{-CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{CO}$ ). I (R =  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCO}$ , R' = анилиноокситриазинил) получен по р-ции 9-карбоксиметил-3-амино-6-фенилуреидо-1, 8-карбазолдисульфокислоты с  $\text{C}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$  и затем с анилином. I (R =  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCO}$ , R' =  $n\text{-CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{CO}$ ) получен ацилированием  $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ , восстановлением и последующим ацилированием  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ . I (R = анилиноокситриазинил, R' =  $n\text{-CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{CO}$ ) получен подобным образом из 9-карбоксиметил-3-амино-6-(4-окс-6-анилино-сим-триазил-2-амино)-1, 8-карбазолдисульфокислоты. Флуоресценция полученных соединений в свете ртутной лампы сине-фиолетовая средней интенсивности и в р-рах и в твердом состоянии.

Сообщение XXVII. Описано получение соединений типа A, где R = OH, а R' может быть  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}$ ,  $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}$ ,  $o\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}$ ,  $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}$ ,  $n\text{-NaO}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{NH}$ ,  $o\text{-NaO}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{NH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$  или  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ . Флуоресценция (голубая до зелено-голубой) полученных соединений в водн. р-рах и в твердом состоянии от сильной до средней, сильнее, чем для соответствующих производных 9-карбоксиметил-3,6-диаминокарбазолдисульфокислоты. Белящий эффект флуоресценции для хлопка хороший.

Сообщение XXVIII. Исследована флуоресценция в твердом состоянии и в водн. р-рах следующих синтезированных соединений типа A: R = R' =  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}$ ,  $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ ,  $o\text{-NaOOC}_6\text{H}_4\text{NH}$  или  $\text{NH}_2$ ; и R =  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}$ , R' =  $o\text{-NaOOC}_6\text{H}_4\text{NH}$ . Интен-

сивность флуоресценции (синяя до сине-фиолетовой) полученных соединений аналогична флуоресценции соединений, полученных в предыдущей статье. Сульфогруппа в карбазольном кольце влияет на интенсивность и длину волны флуоресценции. Для всех соединений, сообщенных в настоящей и предыдущей статьях, интенсивность Na-солей сильнее, чем для соответствующих свободных к-т. Белящий эффект флуоресценции для хлопка чрезвычайно высокий.

Сообщение XXXIX. Получены 11 новых производных 9-карбоксиметил-3,6-диаминокарбазол-2-сульфонокислоты (II). Если моно-Na-соль



II обозначить  $H_2NWNH_2$ , полученные производные можно разделить на 3 группы:  $C_6H_5NHCONHWNH_2$  (III), где X = остаток триамина, имею-

щий следующие заместители:  $HO, o\text{-}NaOOCCH_2NH$ ;  $HO, C_6H_5NH$ ;  $C_2H_5O, C_6H_5NH$ ;  $H_2N$ ;  $n\text{-}CH_2OC_6H_4NHCO$  (IV), где X =  $CH_2CONHCH_2CO$  или остаток триамина, имеющий следующие заместители:  $HO, n\text{-}NaO_3SC_6H_4NH$ ;  $HO, o\text{-}NaOOCCH_2NH$ ;  $HO, C_6H_5NH$ ;  $ZNHWNH(R)(NHCH_2CH_2OH)(NHCH_2CH_2OH)$  (V), где R = остаток триамина и Z может быть  $C_6H_5NHCO$ ,  $o\text{-}CH_2OC_6H_4NHCO$  или  $n\text{-}CH_2OC_6H_4NHCO$ . III были получены из 3-амино-6-фенилуридо-9-карбоксиметилкарбазол-2-сульфонокислоты (полученной из 9-карбоксиметил-3-амино-6-нитрокарбазол-2-сульфонокислоты), IV — из 3-амино-6-метоксифенилуридо-9-карбоксиметилкарбазол-2-сульфонокислоты, V — из 3-амино-6-(4-β-оксиэтил)-амино-6-анилино-2-симм-триазилимино-9-карбоксиметилкарбазол-2-сульфонокислоты. Физ. свойства полученных соединений не приведены. Интенсивность флуоресценции (от синей до сине-фиолетовой) была средней величины, но больше, чем у дисульфопроизводных. Флуоресцентный белящий эффект был высшим не только для хлопка, но и для шерсти.

Сообщение XXX. 3,6-динитрокарбазол смешивают с  $H_2SO_4$  (d 1,84) и сульфироват при 95—98° 10—15 мин. или 7 час. Na-соли моноссульфонокислот, полученных в обоих случаях, обрабатывают бензидиновым реактивом Бородкина (Ж. прикл. химия, 1948, 21, 171) и образовавшуюся бензидиновую соль применяют для определения строения сульфокислоты. Результаты показывают, что  $SO_3H$ -группа вступает сначала в положение 1, а затем при длительной р-ции — в положение 2. Проведен также поперечный анализ карбазолмоно- и -дисульфокислоты с применением реактива Бородкина.

Сообщение XXXI. Описано получение производных 3,6-диаминокарбазола (VI) и 3,6-ди-(метиламино)-карбазола (VII): 1-(или 2-)-сульфонокислоты VI, 2,7-дисульфокислоты VI, 9-карбоксиметил-3,6-диаминокарбазолдисульфокислоты-2, 9-карбоксиметил-3,6-диаминокарбазолдисульфокислоты-2,7, 2,7-дисульфокислоты VII, 9-карбоксиметил-3,6-ди-(метиламино)-карбазолдисульфокислоты-2, 9-карбоксиметил-3,6-ди-(метиламино)-карбазолдисульфокислоты-2,7, 9-метил-3,6-ди-(метиламино)-карбазолдисульфокислоты-2 и 9-метил-3,6-ди-(метиламино)-карбазолдисульфокислоты-2,7. Качественно описан цвет и интенсивность 0,01 % и 0,1 % -ных р-ров этих соединений при освещении ртутной лампой. Сделан вывод, что влияние стерич. препятствий на интенсивность флуоресценции появляется в производных, в которых сульфокислотная группа расположена в орто-положении к аминогруппе (т. е. в положениях 2 и 7). Сообщение XXV, см. РЖХим, 1956, 78173.

Chem. Abstr., 1955, 49, №11, 7546; 7547; № 17, 11620.

Katsuya Inoue  
8075. 0, 4,5-бензо-1,3-диоксандион-2,6 и 4,5-бензо-1,3-тиоксандион-2,6. Кауфман, Зеэр, Хэгедорн (Über 4,5-Benzo-1,3-dioxan-dion-(2,6) und

4,5-Benzo-1,3-thioxan-dion-(2,6). Kaufmann H. P., Seher A., Hagedorn P.), Liebigs Ann. Chem., 1954, 587, №3, 231—236 (нем.)

Показано, что цикл превращения в-в, образующихся при взаимодействии  $COCl_2$  с салициловой к-той (I), выражается схемами: 1)  $I + COCl_2$  (в присутствии  $C_6H_6$ ) → 4,5-бензо-1,3-диоксандион-2,6 (II) → полисалицилид (III) → дисалицилид (IV) + трисалицилид (V) → ксантон и 2)  $I + COCl_2$  (в присутствии пиридина) → IV + V. Аналогичные превращения претерпевают в-ва, образующиеся при р-ции  $COCl_2$  с тиосалициловой к-той (VI). При медленном нагревании II (синтезированного взаимодействием ди-Na-производного I с  $COCl_2$  в присутствии толуола) до 140° получен III; р-ция сопровождается выделением  $CO_2$  (0,87 моля на 1 моль II). III подвергают перегонке при 230—250°/15 мм.; кристаллич. дистиллат, к которому добавлено немного спирта, обрабатывают 0,5 н. р-ром соды и остаток дробно кристаллизуют из  $CHCl_3$ , получают 0,15 г чист-IV (т. пл. 234°) и 0,05 г V (т. пл. 198°). Смесь 5 г VI (которая обычно содержит значительную примесь дитиосалициловой к-ты), с 20 мл лед.  $CH_3COOH$  и 2 мл конц. HCl нагревают на водяной бане, прибавляют за 1 час 1 г Zn-пыли (при многократном добавлении небольшого порций конц. HCl), фильтруют и прибавляют р-р 5,3 г  $(CH_3COO)_2Pb$  в 20 мл лед.  $CH_3COOH$ ; получают Pb-соль VI (VII). Суспензию 10 г высушенной в вакууме-экстратора и измельченной VII в 30—40 мл  $C_6H_6$  обрабатывают избытком  $COCl_2$ , оставляют на несколько дней (избавляя), отделяют осадок и обрабатывают его сухим  $C_6H_6$  ( $2 \times 20$  мл); упариванием бензольного экстракта до 5—10 мл получают 4,5-бензо-1,3-тиоксандион-2,6 (VIII), выход 45%, т. разл. ~100°, 1:VIII осторожно нагревают при 100—130°, получают смолообразный, затвердевающий при ~20° полисалицилид (IX). 0,1 г IX перегоняют при 15 мм.; смесь кристаллич. дистиллата и нескольких капель спирта обрабатывают 2—3 мл разб. р-ра NaOH и кристаллизуют из небольшого кол-ва спирта; не растворимая в спирте фракция (кристаллизат А) плавится при 200—230°; при охлаждении спирт. р-ра получают фракцию с т. пл. 180—190° (кристаллизат Б), общий выход 66%. К 1,54 г VI в 20 мл пиридина медленно прибавляют р-р 1 г  $COCl_2$  в  $C_6H_6$ , нагревают 1 час на водяной бане, подкисляют разб. HCl, отделяют бензольный слой и оставляют на 24 часа, получают смесь тиосалицилида (выход 84%), которую обрабатывают р-ром соды (многократно, по 20 мл). Остаток кипятят с 3—5 мл спирта (3 раза) и нерастворившуюся часть кристаллизуют из большого кол-ва спирта; получают фракцию с т. пл. 262°. Из спирт. вытяжек выделены фракции с т. пл. 177—182°, 178—189°, 180—190°, 182—195° и 205—220°; последние две идентичны соответственно с кристаллизатом А и кристаллизатом Б (смешанная проба). А. Трапп 8076. Диметаллирование феноксатина и феноксатин-10-диоксида металлоорганическими соединениями. Гилман, Эйтт (Dimetalation of phenoxathiin and phenoxathiin-10-dioxide by organometallic compounds. Gilman A. Henry, Eitt Scott H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 11, 2633—2637 (англ.)

Феноксатин (I) и феноксатин-10-диоксид (II) в противоположность дибензотиофену (III) очень легко диметаллируются посредством  $n\text{-}C_4H_9Li$  или  $C_6H_5Li$ . При взаимодействии I с 2 молями  $n\text{-}C_4H_9Li$  в 4-литийфеноксатина образуются в отношении 1:4, 1,6- и 4,6-дифитийфеноксатин, строение которых показано карбонизацией в феноксатиндидкарбоновых-1 (IVa) и 4,6- (IVб) к-ты. десульфированные скелетные Ni в 2,3'- (Va) и 2,2'-(Vб)-дидкарбоксидфенильные эфиры; с 1 молем  $n\text{-}C_4H_9Li$  после карбонизации получают феноксатинкарбоновая-4 к-та (VI) и незначительные

кол-во **IVa** (по-видимому, **IVb** также образуется, но выделить ее не удается). В аналогичных условиях из **I** и  $C_6H_5CaI$  получают **IVb** и **VI**. **II** с 2 молями  $n-C_4H_9Li$  только диметаллируется, причем после карбонизации получается феноксатин-10-диоксидикарбоновая-1,9-к-та (**VII**), образующаяся также наряду с феноксатин-10-диоксидикарбоновой-1-к-той (**VIII**) при применении 1 или 1,5 моля  $n-C_4H_9Li$ . **III** при нагревании 36 час. с 2,2 моля  $n-C_4H_9Li$  дает только продукт монометаллирования, превращаемый в дибензотиофенкарбоновую-4-к-ту, т. пл. 255—255,5° (из  $CH_3OH$ ).  $CH_3Li$  в отношении **I** является монометаллирующим реагентом, так как при р-ции **I** с 1,5—2 молями  $CH_3Li$  и последующей карбонизации получена только **VI**; из **II** с  $CH_3Li$  (2 часа 0° и 1 час 20°) образуется смесь **VII** (18,1%) и **VIII** (2,8%). Строение **VII** доказано превращением в 3,3'-дифарбондифениловый эфир (**IX**). **VI** окислена разб.  $HNO_3$  в феноксатин-10-диоксидикарбоновую-4-к-ту (**X**); **IVa** и **IVb** окислены  $H_2O_2$  в феноксатин-10-диоксидикарбоновые-1,6 (**XI**) и -4,6 (**XII**) к-ты. Р-цией **IVa**, **IVb** или **VII** с  $CH_3N_2$  в эфирном р-ре получены их диметиловые эфиры, выходы и т-ры плавления (из  $CH_3OH$ ) соответственно 57,5%, 150,5—151,5°; 79,5%, 82,5—83° и 46%, 170—171°. **IVa** получена также с 8%-ным выходом карбонизацией продукта р-ции (4 часа, ~20°) 0,1 моля феноксатин-10-оксида с эфирным р-ром 0,32 моля  $n-C_4H_9Li$ . К кипящему р-ру 0,2 моля **I** в 0,1 л эфира приливают 0,44 моля  $n-C_4H_9Li$  в 37 мл эфира, кипятят 40 час., выливают в смесь эфира с твердой  $CO_2$ , оставляют до испарения эфира, извлекают петр. эфиром, отгоняют р-рителем, остаток растворяют в воде, подкисляют разб.  $HCl$ , из полученного продукта извлекают бензолом **VI**, остаток последовательно пероасаждают  $CH_3COOH$  из разб. р-ра  $KOH$ , затем разб.  $HCl$  и получают **IVa**, выход 8,9%, т. пл. 351—353° (разл.; из водн. ацетона) и метилцелюсольва), и **IVb**, выход 34,7%, т. пл. 266—267° (из  $CH_3COOH$  и  $CH_3COC_2H_5$ ). Аналогично из 0,1 моля **I** в 0,3 л эфира и 0,1 моля  $n-C_4H_9Li$  в 50 мл эфира при 35° получают смесь к-т, из которой извлекают бензолом **VI**, выход 36,9%, т. пл. 171—173° (из  $CH_3COOH$ ); из остатка получают **IVa**, выход 1,4%. К р-ру 0,16 моля **I** в 150 мл эфира добавляют 0,16 моля  $C_6H_5CaI$  в 360 мл эфира, продукт через 38 час. карбонизируют, извлекают петр. эфиром, отгоняют р-рителем, остаток смешивают с водой и из р-ра выделяют **VI**, выход 0,1 г; в остатке **IVb**, выход 0,1 г. К 0,2 моля **II** в 250 мл эфира добавляют при -45° 0,43 моля  $n-C_4H_9Li$  в 320 мл эфира, оставляют на 3 часа при -45° ( $\pm 5^\circ$ ), повышают т-ру в течение 1 часа до -10°, карбонизируют, нагревают до 20°, растворяют в воде, подкисляют и получают **VII**, выход 52,5%, т. пл. 354—357° (разл.; из  $CH_3OH$ ); этиловый эфир, т. пл. 143—143,5° (из водн. сп.). Аналогично из 0,1 моля **II** и 0,15 моля  $n-C_4H_9Li$  (4 часа, 0°) получают смесь к-т, которую разделяют горячим этилацетатом на **VIII**, выход 14,9%, т. пл. 230—232° (из 70%-ного сп.), и **VII**, выход 48,1%. 0,15 моля **I** в 150 мл эфира и 0,18—0,3 моля  $CH_3Li$  в 138 мл эфира кипятят 20 час., карбонизируют и получают **VI**, выход 9,3—11,6%, 0,01 моля **IVa**, **IVb** или **VII**, 0,75 л 0,5%-ного р-ра  $Na_2CO_3$  и 30—35 г скелетного  $Ni$  размешивают 30—75 мин. при 70—75°, р-р подкисляют и получают **Va**, выход 0,24 г, т. пл. 220—221° (из водн. сп.); **Vb**, выход 11,2%, т. пл. 227—229° (из бзл.- $CH_3COC_2H_5$ ), или **IX**, выход 16,7%, т. пл. 247—250° (из водн. ацетона). К кипящему р-ру 0,01 моля **VI** в 25 мл  $CH_3COOH$  приливают по каплям 0,03 моля  $HNO_3$  (d 1,2), кипятят 2 часа, выливают на лед и получают **X**, выход 61,5%, т. пл. 171—173° (из бзл.). 0,01 моля **IVa** или **b**, 20 мл  $CH_3COOH$  и 6 мл 30%-ного р-ра  $H_2O_2$  нагревают 2 часа при 106°, остав-

ляют на 12 час. и получают **XI**, выход 80,5%, т. пл. 351—353° (разл.; из  $CH_3OH$ ), или **XII**, выход 82,3%, т. пл. 329—331° (разл.; из ацетона-воды).

Д. Витковский

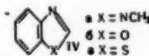
**8077. Триазины. XIII. Размыкание кольца 1,1,5-триазина первичными аминами. Новый метод синтеза гетероциклов. Грудман, Крёйцбергер** (Triazines. XIII. The ring cleavage of s-triazine by primary amines. A new method for the synthesis of heterocycles. Grundmann Christoph, Kreutzberger Alfred), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 24, 6559—6562 (англ.)

Первичные амины расщепляют 1,3,5-триазин (**I**) с выделением  $NH_3$  и образованием  $N,N'$ -дизамещ. формамидов  $RN=CHNHR$  (**II**) согласно ур-нию:  $I + 6RNH_2 \rightarrow 3NH_3 + 3II$ . Вероятно вначале образуются пропандиные гексагидро-**I**. Аналогичное расщепление **I** дупервичными диаминами приводит к образованию соответствующих гетероциклов  $R-N=CHNH$  (**III**) по

ур-нию:  $I + 3R(NH_2)_2 \rightarrow 3NH_3 + 3III$ . Гетероциклы (**IV**) образуются также при действии на **I** первичных аминов, содержащих в подходящем для замыкания цикла положении функциональную группу по крайней мере с одним подвижным H-атомом:  $I + 3HN-R-XH \rightarrow 3NH_3 + 3IV$ . Р-ции ведут без р-рителя или в р-рителях, индифферентных к **I** ( $C_6H_6$ ,  $C_6H_5CH_3$ , тетрагидрофуран, диоксан, диметилформамид, абс. спирты), при т-рах от 20° до т-ры плавления смеси **I** с соответствующим амином; в отдельных случаях необходима атмосфера  $N_2$ ; избыток **I** не вредит, а при начальных т-рах  $> 80^\circ$  даже рекомендуется (~10%). Р-цию заканчивают по выделении  $NH_3$ , причем при проведении ее при т-ре  $< 100^\circ$  смесь дополнительно нагревают 1—2 часа при 100—120° (или кипятят в р-рителе). Избыток **I** удаляют отгонкой или обработкой реакционной смеси холодной водой. Получены следующие **II** (перечисляются R, выход в %, т. пл. или т. кип. в °C/мм):  $n-C_4H_9$ , 96,8, 103—104/4,  $n^{23}D$  1,4632;  $n-C_7H_{15}$ , 94,4, 213—214/4,  $n^{22}D$  1,4729;  $n-C_{12}H_{25}$ , 100, 72—74;  $C_6H_5$ , 93, 143;  $C_6H_5CH_2$ , 84,4, 79; циклогексил, 84,4, 106. Синтезированы следующие **III** (перечисляются исходный диамин, **III**, выход в %, т. пл. в °C): этилендиамин, имидазолин-(2), 47 (в виде пикрата), 52—55, т. кип. 68—70°/3 мм; никрат, т. пл. 201—202°, 1,3-диаминопропан, 3, 4, 5, 6-тетрагидропиримидин, 51 (в виде пикрата), —, т. кип. 71—73°/3 мм,  $n^{23,5}D$  1,4458, пикрат, т. пл. 279—280°; о-фенилендиамин, бензимидазол, 100, 175; 1,8-диаминонафталин, пиримидин, 100, 224; 1,3-диметил-4,5-диаминоурацил, теофиллин, 99, 268; 4,5-диаминопиримидин, пурин, 23, 215—217; 4,5-диаминоурацил, ксантин, 29, т. разл.  $> 360^\circ$ . Выделены следующие **IV** (перечисляются исходный амин, **IV**, выход в %, т. кип. в °C/мм): N-метил-о-фенилендиамин, а, 50, —, т. пл. 60—61; 2-аминофенол, б, 89, 45/4; о-аминофенол, в, 85, 74, 5/3. Сообщение XII, см. РЖХим, 1956, 43194.

С. Гурвич

**8078. Химия и строение продуктов реакции аминокислот с сероуглеродом. Скульский, Гармез, Мак-Кей** (The structures and chemistry of the products from the reaction of aminoalcohols with carbon disulphide. Skulski M., Garmaise D. L., McKay A. F.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 6, 815—820 (англ.).  
2-амино-2-метилпропанол-1 (**I**), 2-аминобутанол-1 (**II**), 2-амино-2-метилпропандиол-1,3-(**III**) и 1-амино-3-диэтиламинопропанол-2 (**IV**), взаимодействуя с  $CS_2$ , образуют соответственно: 4,4-диметил- (**V**), 4-этил- (**VI**), 4-метил-4-оксиметил- (**VII**) и 5-диэтиламинометил-





(VIII)-оксазолидин-2-тионы. V и VI с  $\text{CH}_3\text{J}$  переведены в йодистый 2-метилмеркапто-4,4-диметил-(IX) и 2-метилмеркапто-4-этил-(X)-2-оксазолидин соответственно, тогда как VII в этих условиях превращается в 4-метил-4-оксиметил-оксазолидин-2 (XI). IX с бензиламином (XII) образует 2-бензиламино-4,4-диметил-оксазолин-2 (XIII). IV с диэтилкарбонатом (XIV) дает 5-диэтиламино-метил-оксазолидин-2 (XV). Приведены данные ИК-спектров V, VII—X, которые подтверждают оксазолидин-2-тионовую структуру полученных в-в. 0,5 моля I в 150 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  добавляют (5°, 15 мин.) к р-ру 0,55 моля  $\text{CS}_2$  в 150 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , перемешивают 30 мин., отфильтрованный дитиокарбамат нагревают при 105—135° до окончания выделения  $\text{H}_2\text{S}$  и, растирая остаток с 100 мл воды, получают V, выход 75,3%, т. пл. 123,5—124° (из воды). 0,15 моля V кипятят 30 мин. с 0,16 моля  $\text{CH}_3\text{J}$  в 70 мл абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , выход IX 57,3%, т. пл. 84—85° (из абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Р-р IX и XII (по 0,09 моля) в 10 мл спирта кипятят 8,5 часа, р-ритель удаляют в вакууме в токе азота, из небольшой части остатка получают пикрат XIII, т. пл. 150—151° (из сп.); 27,76 г растворяют в 500 мл воды при 50° и р-р пропускают через колонку с Амберлитом IRA-400 (300 мл) со скоростью 7—8 мл/мин, вымывают 8,5 л воды, из которой выделяют XIII, выход 55,5%, т. пл. 79—80,5° (из  $\text{CCl}_4$ ). VI получают из II аналогично V, т. пл. 73—74°. Из 0,03 моля VI и 0,03 моля  $\text{CH}_3\text{J}$  (35 мл абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , кипячение 30 мин.) получают X, выход 43,4%, т. пл. 84,5—85,5° (из абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). 1,1 моля  $\text{CS}_2$  добавляют (25 мин.) к р-ру 1 моля III в 750 мл спирта при 2—5°, кипятят 6 час., добавляют 0,55 моля  $\text{CS}_2$ , кипятят 16 час., добавляют 1,05 моля  $\text{CS}_2$  и снова кипятят 16 час., избыток  $\text{CS}_2$  и р-ритель удаляют, остаток растирают с ацетоном выход VII 84,7%, т. пл. 92,5—93,5° (из этилацетата); при кипячении (30 мин.) 0,13 моля VII и 0,146 моля  $\text{CH}_3\text{J}$  в 75 мл абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$  выделяют XI, выход 79,2%, т. пл. 115,5—116,5° (из этилацетата). К р-ру 1,65 моля  $\text{CS}_2$  в 1750 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  добавляют (4 часа) 1,5 моля IV в 1 л  $\text{C}_6\text{H}_6$  при 2°, смесь оставляют при ~0° на ~12 час., осадок в 3 л спирта кипятят до окончания выделения  $\text{H}_2\text{S}$ , фильтрат упаривают до 1/3, выход VIII 77,2%, т. пл. 96—97° (из сп.); пикрат, т. пл. 154—155°, 15 ммоль VIII в 9 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  обрабатывают 2,05 мл  $\text{HJ}$  (d 1,7), добавляют 150 мл абс. эфира, выход йодгидрата VIII 90%, т. пл. 124—126° (из сп.). 0,125 моля IV и 0,186 моля XIV конденсируют в присутствии 0,1 г  $\text{CH}_3\text{ONa}$  (Homer, пат. США 2399118), XIV удаляют в вакууме в токе азота, выход XV 88,5%, т. пл. 55,4—53° (из сп.); йодметилат, выход 67,7%, т. пл. 160,5—161,5° (из абс. сп.).

С. Гурвич  
8079. Реакция ортоэфиров с производными мочевины. II. Уайтхед, Траверсо (Reactions of orthoesters with ureas. II Whitehead Calvert W., Traverso John J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 22, 5872—5877 (англ.).

Продукты взаимодействия  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{CH}$  (Ia) и  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{CCCH}_3$  (Ib) с производными мочевины зависят от природы реагентов, а также от условий р-ции. В присутствии  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  образуются с хорошими выходами  $\text{RR}'\text{NCONHCH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  (IIa) и  $\text{RR}'\text{NCONHC}(\text{CH}_3)_2$  (IIb) или  $\text{RR}'\text{NCON}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$  (IIIa) и  $\text{RR}'\text{NCON}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$  (IIIb) соответственно. Из морфолина-4-карбоксамиды (IV) и Ia получают одновременно соответствующие IIa и IIIa. Из этилмочевины и Ia образуется только IIa; наоборот с Ib как алкил-, так и арилмочевины дают только производные IIIb. IIIa, б, производные морфолина, бурно реагируют с аминами, превращаясь в производные формамидина  $\text{OC}_2\text{H}_5\text{NCON}=\text{CHNHR}$  (Va) и  $\text{OC}_2\text{H}_5\text{NCON}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NHR}$  (Vb). В отсутствие  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  все арил (алкил) мочевины в р-циях с Ia и Ib дают N-арил(алкил)уретаны (VI), что, вероятно, происходит из-за алкоголиза обра-

зующихся в этих р-циях 1,3-бис-арилкарбамилформамидинов. Р-ция арилмочевины с Ia является общим способом получения VI и распространяется, кроме того, на  $\alpha$ -пирридил- и аллилмочевины, а также на семикарбазоны (СК) ароматич. альдегидов, которые при этом превращаются в эфиры карбазатов  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NNHCOOC}_2\text{H}_5$  (VII). Образование VII не имеет места в том случае, если взаимодействие с ортоэфиром приводит к циклизации: в результате р-ции Ia или Ib с арилсемикарбазидами получают арилтриазолы  $\text{RNC}(\text{R}')=\text{NCONH}$  (VIII), а с 4-алкил-(IX) или

4-арилтосемикарбазидами (X) — производные 2-амино-1,3,4-тиадиазолов  $\text{RHNC}=\text{NN}=\text{C}(\text{R}')\text{S}$  (XI). Выска-

заны предположения о механизме изученных р-ций (см. сообщение I, РЖХим, 1954, 25257). Нагревают 200 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCONH}_2$ , 333 г  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и 500 г Ia (60—70°, 12 час.), при перегонке собирают 2 фракции: N-этилуретан, выход 11%, т. кип. 174,5°,  $n_D^{20}$  1,4200 и IIa ( $\text{R}=\text{H}$ ;  $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$ ), выход 15%, т. кип. 102°/14 мм,  $n_D^{25}$  1,4370. Кипятят 130 г IV, 306 г  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и 148 г Ia 8 час., отгоняют 129 г масла при 90—100°/1,5 мм, его делят на три фракции: 5 г неидентифицированного в-ва с т. кип. 50—60°/0,3 мм, т. пл. 76° (из этилацетата (XII)); IIa ( $\text{RR}'\text{N}=\text{морфоллин}$ ), выход 26%, т. кип. 65°/0,3 мм, и IIIa ( $\text{RR}'\text{N}=\text{морфоллин}$ ), выход 18%, т. кип. 100°/0,9 мм, который при стоянии на воздухе (5 дней) гидролизует, выход  $\text{OC}_2\text{H}_5\text{NCONHCHO}$  97%, т. пл. 155°. Из 44 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCONH}_2$  и 100 г Ib (5 час., 60°) получают IIIb ( $\text{R}=\text{H}$ ;  $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$ ), выход 65%, т. пл. 88°/1,4 мм,  $n_D^{25}$  1,4580. Из 35 г циклогексилмочевины и 100 мл Ib (кипятят 10 час.) образуется IIIb ( $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), выход 72%, т. пл. 85° (из эф.). Аналогично получают из 65 г IV, 153 г  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и 81 г Ib (10 мин.) IIIb ( $\text{RR}'\text{N}$ -морфоллин), выход 70%, т. кип. 93°/0,7 мм,  $n_D^{25}$  1,4830, а из 0,1 моля N-арилмочевины 0,3 моля  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и 50 мл Ib — IIIb ( $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{R}'$ -*n*-фетил), выход 94%, т. пл. 103—103,5°, и IIIb ( $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$ ), выход 85%, т. пл. 78°. Из р-ции IIIb ( $\text{RR}'\text{N}$ -морфоллин) с ангилном или с морфолином получают Vb ( $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ), выход 42%, т. пл. 152—154° (из эф. и XII), и Vb ( $\text{NHR}$ -морфоллин), выход 62%, т. пл. 98—99°. Из 1,8 г IIIa ( $\text{RR}'\text{N}$ -морфоллин) и 0,74 г  $\text{CH}_3=\text{NHNHCH}_2$  (2 часа, 100°) выделяют  $\text{OC}_2\text{H}_5\text{NCON}=\text{CHNCONHCH}_3$ , выход 42%, т. пл. 202° (из XII). VI получают путем кипячения (8 час.) 0,3 моля алкил- или арилмочевины с 250 мл Ia или 200 мл Ib, упаривают при 15 мм, кристаллизуют из эфира или перегоняют. Перечислены арил, выход VI в %, т. пл. в °C: 2-метил-5-хлорфенил, 98, 95; *n*-диэтиламинофенил, 85,8; т. кип. 168°/1,5 мм (т. пл. хлоргидрата 145°); *n*-хлорфенил, 14, 69; *n*-метоксифенил, 58, 65;  $\alpha$ -нафтил, 52, 79; аллил, 38, т. кип. 87°/8 мм 192°/760 мм;  $\alpha$ -пирридил, 72, 105, т. кип. 115°/3 мм, наряду с *сим-сим*- $\alpha$ -пирридилмочевиной, выход 7%, т. кип. 170°/3 мм N-фенилуретан (VIa) получают кипячением (4 часа) 0,5 моля  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNCONH}_2$  с 0,5 моля  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и 1,2 моля Ia и отбором фракции с т. кип. 115°/0,75 мм, выход 83%, т. пл. 59—60° (из эф. + петр. эф.); с Ib, но без  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  выход 61%.  $\text{RNHCON}=\text{CHNCONHR}$  (XIII) получают, нагревая до кипения 0,1 моля арилмочевины с 0,33 моля  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и 100 мл Ia;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNCONH}_2$  вступает в эту р-цию уже при 20° (30 мин.). Перечислены R, выход в %, т. пл. в °C (из  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 + \text{XII}$ ):  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 80, 220; 2,6-( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>- $\text{C}_6\text{H}_3$ , 85, 267 (разл.); *n*- $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4$ , 86, 222; 40 г XIII ( $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ) кипятят 12 час. с 100 мл спирта, сгущают р-р при 15 мм, извлекают эфиром 1,3-дифенилмочевину (XIV), выход 17,7%, и VI ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), выход 45%, т. кип. 114°/1,5 мм, т. пл. 59°, и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNCONH}_2$ , выход 21%; с *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$

(XV) образуется N-бутилкарбанилат (XVI), выход 66%, т. пл. 60—61°. Кипятят 1—3 дня 50 г N-замещ. мочевины с 150 мл циклогексанола (XVII), XV или  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ , гсущают р-р при 10—15 мм и кристаллизуют в-во из петр. эфира или петр. эфира + эфир. Получены: XVI из 1-этил- или 1-ацетил-3-фенилмочевины с XV, выход соответственно 88 и 58%; циклогексилкарбанилат, из XIV и XVII, выход 87%, т. пл. 81—82°, плазмилкарбанилат из XIV, выход 44%, т. кип. 135°/0,8 мм; n-бутил-N,N-дифенилкарбамат из 1,1,3-трифенилмочевины и XV, выход 95%, т. кип. 158°/8 мм, т. пл. 61,5—62°; морфолин и  $\text{H}_2\text{NCOOC}_6\text{H}_5$  из IV и XV, выход 15%, т. пл. 53—54°. VII синтезируют аналогично из 150 мл Ia и 0,5 моля СК. Перечислены R, выход в %, т. пл. в °C (из XII): n- $\text{NO}_2$ , 25, 147—148; o- $\text{NO}_2$ , 40, 130; o- $\text{CH}_3$ O, 20, 120; H, 29, 137. Нагревают 0,25 моля IX или X с 75 мл Ia (60—80°, 36 час.) и получают XI. Из IX и Ib или  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{CC}_2\text{H}_5$  аналогично получают 5-метил- или 5-этил-XI. Перечислены R, R', выход в %, т. пл. в °C (из XII):  $\text{C}_6\text{H}_5$ , H, 60, 70;  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ , H, 56, 73;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$ , 70, 108;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 57, 49—50;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_2$ , 71, 103;  $\text{C}_6\text{H}_5$ , H, 81, 173;  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ , H, 72, 165;  $\text{C}_6\text{H}_7$ , H, 76, 92—93. Кипятят 24 часа 25 г 1-фенилсемикарбазида, (XVIII) с 50 мл Ib, получают VIII (R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , R' =  $\text{CH}_3$ ), выход 60%, т. пл. 183° (из сп.). Из 50 г XVIII и 150 мл Ia получают VIII (R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , R' = H), выход 75%, т. пл. 273—274°; а также из 45 г 1-(n-карбосил)-XVIII и 250 мл Ia (36 час.) получают VII (R = n- $\text{HOCC}_6\text{H}_4$ , R' = H), выход 98%, т. пл. >300°. Кипятят 53 г XIV и 300 мл Ia 12 час., упаривают при 10 мм, выделяют 9 г 1,3-дифенилформамидина (XIX), т. пл. 136—137°, и 14,5 г VI ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Из 50 г 1,3-дифенилмочевины и 200 мл Ia аналогично получают 24,7 г VI ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ), т. кип. 97°/0,35 мм, т. пл. 48—49°,  $n_D^{25}$  1,5149. Из 40 г 1-этил-3-фенилмочевины и 200 мл Ia выделяют 26,5 г VI ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) и 7,5 г XIX. Из 59 г 1,3-дифенилтиомочевины и 200 мл Ia получают XIX, выход 11,7%, и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOSOC}_6\text{H}_5$ , выход 59%, т. пл. 70°. 220 г IV и 400 мл Ia кипятят 7 дней, выделяют  $\text{OC}_6\text{H}_5\text{NCON}=\text{CHNC}_6\text{H}_5\text{O}$ , выход 77%, т. пл. 126—127° (из XII), который получают также при стоянии (3 дня)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONCON}=\text{CHOC}_6\text{H}_5$  и морфолина, выход 65%. Кипятят 12 час. 30 г 1,1-дифенилмочевины с 30 г  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и 200 мл Ia, осаждают эфиром 1-(N,N-дифенилкарбамил)-3-дифенилформамидин, выход 34%, т. пл. 174° (из XII). Из фильтрата выделяют 1,1-дифенил-3-формилмочевину, выход 8,8%, т. пл. 148° (из XII). От оставшегося масла отгоняют  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCOOC}_2\text{H}_5$ , выход 16,4%, т. кип. 145—160°/1—2 мм, т. пл. 72° (из петр. эф.), и этилуретан, выход 40%.

Е. Головинская

8080. Морфолоны-3. II. N-замещенные и производные морфолона-3. Сеген, Вьель (Sur les morpholones-3. II. Morpholones-3 N substitués et dérivés. Séguin Jean, Viéles Pierre), Bull. Soc. chim. France, 1956, №8—9, 1210—1212 (франц.) Морфолон-3 (I) в зависимости от способа метилирования реагирует в лактамной или лактимной формах. Так, при нагревании 12 час. в запаянной трубке теоретич. кол-в Ag-производного I и  $\text{CH}_3\text{J}$  или при метилировании I  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  получают 3-метокси-Δ<sup>3</sup>-морфолон, выходы 15 и 60%, т. кип. 67°/18 мм,  $n_D^{25}$  1,4620,  $d_4^{20}$  1,0520, гидролизующий 1%-ным р-ром HCl в I; при нагревании в тех же условиях (6 час.) эквимольных кол-в I и 50%-ного спирт. р-ра  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  с избытком  $\text{CH}_3\text{J}$ , или при действии Na на метилэтаноламин в толуольном р-ре и последующем добавлении этилового эфира хлоруксусной к-ты образуется N-метилморфолон-3, т. кип. 93°/13 мм,  $n_D^{25}$  1,4658,  $d_4^{25}$  1,0817 (при применении в последнем случае фенилэтанолamina

получен 4-фенилморфолон-3, выход 75%, т. пл. 113°), гидролизующий 10%-ной HCl в метиламинометоксиуксусную к-ту, анализированную в виде кристаллич. Су-соли. Показано, что металловый эфир (IIa)  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$  (II) и  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COOC}_6\text{H}_5$  (III) разлагаются при нагревании на соответствующий третичный амин и диоксанон (IV), причем промежуточным продуктом, по-видимому, являются бетани  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COO}^-$  (V), синтезированный действием  $\text{CH}_3\text{J}$  на  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$  (VI), легко превращающийся в IV. II, т. пл. 71°, получена действием  $\text{CH}_2\text{O}$  и HCOOH на VI, характеризуется в виде хлоргидрата и метилирована  $\text{CH}_3\text{OH}$  в присутствии HCl в IIa, выход 60%, т. кип. 87°/20 мм  $n_D^{25}$  1,4340,  $d_4^{25}$  0,995, полученный также действием  $\text{CH}_2\text{ClCOOCH}_3$  на  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{ONa}$ ; аналогично из  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{ONa}$  и  $\text{CH}_2\text{ClCOOC}_6\text{H}_5$  получен III, выход 75%, т. кип. 125°/25 мм,  $n_D^{25}$  1,4348,  $d_4^{25}$  0,977. Нагревают IIa 3 часа при 150°, или III при 200°, или V 45 мин. при 200°, продукт растворяют в воде и выделяют IV в виде гидразинолактона, выход 3—10%, т. пл. 84°. К охлаждаемому р-ру 1 моля VI в 3 молях 20%-ной HCl приливают 2 моля насыщ. р-ра  $\text{NaNO}_2$ , оставляют на 12 час. при 20°, нагревают 30 мин. при 60°, концентрируют и извлекают эфиром IV, т. кип. 115°/25 мм. К  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{ONa}$  в избытке гликоля добавляют теоретич. кол-во  $\text{CH}_2\text{ClCOOC}_6\text{H}_5$ , кипятят 1 час, приливают воду, извлекают эфиром, перегоняют, кипятят 3 часа с 10%-ной HCl и получают IV, выход 65%. Продукт взаимодействия  $\text{CH}_3\text{J}$  и K-соли VI осаждают J<sub>2</sub> в присутствии HJ, разлагают  $\text{H}_2\text{S}$ , обрабатывают  $\text{Ag}_2\text{O}$  и получают V, выход 45—50%, т. пл. 194,5—195,5° (из абс. сп.); хлоргидрат, т. пл. 159—160° (из сп.-эф.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1953, 3078.

Д. Витровский

8081. Гидрогенолиз связи азот — азот никелем Ренея. Эйнсворт (Hydrogenolysis of the nitrogen nitrogen bond with Raney nickel. Ainsworth C), J. Amer. chem. Soc., 1956, 78, № 8, 1636—1637 (англ.) На ряде в-в показан разрыв N—N-связи под воздействием скелетного Ni (I) в отсутствие  $\text{H}_2$  (ср. РЖХим,

1955, 23612). Соединения  $\text{OCH}=\text{NN}=\text{CR}$ , вероятно, являются промежуточными при расщеплении в-в типа  $\text{OC}(\text{S})\text{NHN}=\text{CR}$  (II). Р-р этилового эфира β-бенамидопропионовой к-ты (III к-та) и  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (по 0,05 моля) в 25 мл спирта кипятят 2 часа, р-ритель выпаривают, получают гидразид III, выход колич., т. пл. 152—153° (из диоксана-эф.). Р-р гидразида III, NaOH (по 0,05 моля), 10 мл  $\text{CS}_2$  в 100 мл спирта кипятят 2 дня; отгоняют спирт, остаток растворяют в 50 мл воды и осаждают 6 н. HCl II (R =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCCH}_2\text{CH}_2$ ) (IIa), выход 90%, т. пл. 182—183° (из разб.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). 2 г IIa, ~10 г I и 50 мл спирта кипятят 2—3 часа, фильтрат концентрируют при ~100°, получают β-бензамидопропионамид, т. пл. 171—172° (из воды). Аналогично из 2-фенил-1,3,4-оксадиазола (IV), N-бензоил-N'-формилгидразина, N,N'-дифенилгидразина получают бензамид (V), выход 50—60%. Из N-нитрозодифениламина — дифениламин. Из гидразида бензолсульфокислоты (нагревают 0,5 часа) — амид бензолсульфокислоты. Из семикарбазида — мочевины (выход 20%). Из фенилгидразина — анилин и N-этиламин. Не изменились гидразиды фталевой и малеиновой к-т. Смесь 4 г II (R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) или 2-метилмеркапто-5-фенил-1,3,4-оксадиазола, ~10 г I и 100 мл спирта кипятят 3 часа, выделяют 1,5 г V и IV, выход 20%. Аналогично из 2-фенил-Δ<sup>2</sup>-1,3,4-тиадиазолин-5-тиона, ~10 г I получают 2-фенил-1,3,4-тиадиазол, выход 0,5 г. II. Соков





т. пл.  
полу-  
—60°  
и 242  
выход  
т. пл.  
водн.  
е XX,  
очич.  
у, вы-  
VI,  
I, XI,  
урич  
z ger  
sci.,

(см.  
мшен-  
с тио-  
или  
ованы  
(IV)  
оцил-  
ропил-  
выход  
прова-  
она-3,  
выход  
ОН в  
титано-  
6 мм.  
добав-  
ления,  
1 час,  
кпяти-  
ют, пе-  
69%,  
огично  
VI—  
в °C,  
детат,  
187—  
—204;  
5—116  
ставле-  
вский  
мавод-  
1956,

ты (II)  
ми по  
ющих  
олова-  
приди-  
назоль-  
чения  
модем  
от омь-  
овных  
идиции  
заме-  
енение  
уип л.  
х изу-  
педих  
спектр  
(сп.)  
в отно-  
воний

спирт и эфир, обрабатывают остаток 80 мл воды, отфильтровывают Na-производное I, растворяют его в 450 мл воды, подкисляют р-р 20%-ной HCl (30—35°), выход I 71%, т. пл. 53,5—54,5°. Нагревают 1 час 9,65 г I и 2,6 г  $N_2H_4 \cdot H_2O$  в 30 мл спирта, выпадает II, выход 89%, т. пл. 291—292,5° (разл.; из воды); хлоргидрат, т. пл. —280° (разл.). Из 4 г II и 5,2 г  $PCl_5$  (140°, 4 часа) после обработки льдом и затем  $NaHCO_3$  получают осадок, из которого  $C_6H_6$  извлекает 0,8 г 3-(γ-пиридил)-5-дихлорпиразолина пл. 222—224°. Нагревают 5,7 г I в 15 мл спирта с 4,5 г  $C_6H_5NHNH_2 \cdot HCl$ , к полученному р-ру добавляют р-р 2,4 г  $CH_3COONa$  в 5 мл воды, нагревают еще 2 часа и выделяют 4,6 г I-фенил-II, т. пл. 160—170° и вторично 209—211° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 251—253°. К 10 г углекислого гуанидина в 20 мл спирта при кипении постепенно прибавляют 12 г I, кипятят 3 часа, выделяют (2 мл 40%-ного р-ра NaOH, затем  $CH_3COOH$ ) III, выход 86%, т. пл. 357—359° (разл.). Na-соль III выпадает при охлаждении нагретого р-ра 2 г III в 10%-ном р-ре NaOH, выход 3,5 г. К р-ру 7,7 г I в 40 мл воды и 4 мл конц. HCl (к-ты) добавляют (10 мин., ~0°) 2,1 мл  $Br_2$ , затем р-р 4,6 г тиомочевны в 10 мл воды, нагревают смесь 1,5 часа при 60—65°, выделяют ( $NH_4OH$  до слабо кислой р-ции на конго) хлоргидрат IV, из которого действием  $K_2CO_3$  получают IV, выход 70%, т. пл. 274—275° (разл.), т. пл. IV·HCl 231—232° (разл.), т. пл. IV· $\frac{1}{2}$  HCl·1,5  $H_2O$  227—228° (разл.). Кипятят 3 г IV·HCl с 20 мл HCl (d 1,1) 2 часа, при охлаждении получают 2,5 г хлоргидрата 2-амино-4-(γ-пиридил)-тиазола, т. пл. 280°, т. пл. основания 270—272°. Из р-ра 4,8 г I в 20 мл спирта, 1,75 г  $NH_2OH \cdot HCl$  и 2 г  $CH_3COONa$  (~100°, 2 часа) получают 3,6 г V, т. пл. 193—195° (разл.). При нагревании 1 г V с 5 мл 5 н. HCl (~100°, 30 мин.) происходит образование VI, выход 0,25 г, т. пл. 158—160°.

Е. Головинская

**8085. О синтезе тиазольных производных аллоксана и барбитуровой кислоты.** Вольтер (Über die Synthesen von Thiazolabkömmlingen des Alloxans und der Barbitursäure. Wolter G.), Wiss Z. E. M. Arndt-Univ. Greifswald Math-naturwiss. Reihe, 1954—1955, 4, № 5, 545—546 (нем.).

Описан синтез некоторых тиазольных производных аллоксана (I) и барбитуровой к-ты (II), представляющих интерес, как физиологич. активные в-ва. Конденсацией I с замещ. тиазольл-(2)-гидразинами получены  $CONHCONHCOHN = NC = NCR = CR'S(III)$ , где

$R = R' = H$ ;  $R = CH_3$ ;  $R' = H$ ;  $R = C_6H_5$ ,  $R' = H$ ;  $R = R' = C_6H_5$ ;  $R = CH_3$ ,  $R' = COOC_2H_5$ . Некоторые III получены также взаимодействием тиосемикарбазона I с соответствующими α-бромкетонами. (2-фенил-4-метилтиазол-(5)-метилбарбитуровая-5,5'-к-та синтезирована из II и соответствующего альдегида, фенилгидразон которого дает с солью фенилгидразина фармазан. При действии мочевины на продукт конденсации хлорацетилэтилмалонового эфира и тиобензамида в присутствии  $(CH_3O)_2Mg$  получен 5-этил-5-(2-фенилтиазольл-(4)-барбитуровая к-та.

В. Яшунский

**8086. О побочных продуктах при синтезе тиазольцианов. III. Действие уксусного ангидрида на триметинцианины.** Таки (Über die Nebenprodukte bei der Synthese von Thiazolocyaniinen. (III). Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Trimethincyanine. Taiki Kō), J. Scient. Res Inst., 1955, 49, Sept., 254—261 (нем.).

Показано (см. сообщение II, РЖХим, 1956, 32536), что при нагревании триметинцианов (TIC) с  $(CH_3CO)_2O$  (II) образуются ацетильные производные (смещение максимума поглощения в коротковолновую область), которые при нагревании с конц. HCl превращаются в исходные TIC. Эта р-ция является общей для TIC.

В противоположность симм-TIC, содержащим тиазольное или пиридиновое кольцо, которые легко ацетилируются, TIC с бензтиазольными, хинолиновыми, нафто-тиазольными или индольными ядрами реагируют с I с трудом. При действии I на некоторые несимметричные TIC с тиазольными и пиридиновыми циклами выделены их моноацетильные производные (MII), строение которых не установлено. 1 г 1,5-диметил-1'-этил-2,2'-триметинтиотиазольцианинидидид кипятят 10 час. с 30 мл I и после упаривания в вакууме осадок, промытый эфиром, растворяют в 25 мл спирта. Выпавший при добавлении эфира к фильтрату осадок экстрагируют горячей водой и после упаривания получают ~0,1 г MII, т. пл. 251—253° (разл.; из  $n-C_4H_9OH$ ),  $\lambda_{max}$  (сп.) 470—490 мμ. Аналогично выделены MII 1'-этил-1,5,5'-триметил-2,2'-триметинтиотиазольцианинидидид (р-ция идет гладко в присутствии ~0,3 г  $CH_2ClCOOH$ ), т. пл. 253° (разл.; из сп.),  $\lambda_{max}$  (сп.) 470—490 мμ; MII 1,5-диметил-1'-этил-4,2'-триметинхино-тиазольцианинидидид (3,5 часа), т. пл. 190—201° (разл.; из сп.),  $\lambda_{max}$  (сп.) 550 мμ; MII 1'-этил-1-метил-2,2'-триметинхинопирицианинидидид (2,5 часа), т. пл. 235—237° (разл.; из  $n-C_4H_9OH$ ),  $\lambda_{max}$  (сп.) 500—510 мμ (в двух последних случаях после промывания эфиром остаток сразу экстрагируют водой). 1 г 1,5-диметил-1'-этил-2,2'-триметинхинотиазольцианинидидид и 30 мл I кипятят 6 час., при стоянии выпадает ~0,35 г MII, т. пл. 245° (разл.; из сп.),  $\lambda_{max}$  (сп.) 500—510 мμ. Также получают MII 1,5-диметил-1'-этил-2,2'-триметин-β-нафтотиотиазольцианинидидид (13 час.), т. пл. 257—258° (разл.; из сп.),  $\lambda_{max}$  490—500 мμ, и ацетильное производное 1,1'-диметил-2,2'-триметинпиридинцианинидидид (0,5 часа), т. пл. 116—120° (из  $n-C_4H_9OH$ ), которое после высушивания (100°, в вакууме) по данным анализа содержит две ацетильные группы и 3 молекулы воды и имеет т. пл. 142—147°. В. Яшунский

**8087. Бис-2,4-диаминофенилсульфон и новый синтез 2,8-диаминофенилсульфона-5,5-диоксида.** Брадбери, Смит (Bis-2:4-diaminophenyl sulphone, and a new synthesis of 2:8-diaminophenothiazine 5:5-dioxide. Bradbury Helena, Smith F. J.), J. Chem. Soc., 1956, March, 793—794 (англ.).

Восстановлением бис-2,4-динитрофенилсульфона (см. РЖХим, 1953, 6438)  $SnCl_2$  в спирте получен бис-2,4-диаминофенилсульфон (I), выход ~90%, т. пл. 236° (из анилина). Обработка горячей конц. HCl дает трихлоргидрат, который при стоянии на воздухе превращается в дихлоргидрат. Тетраацетильное производное I, т. пл. 254—256° (из воды, начальная т-ра бани 230°) и 268° (медленное нагревание); тетрабензойное производное, т. пл. 235° (из  $CH_3COOH$ ). 5 г I нагревают с 20 мл насыщ. р-ра  $ZnCl_2$  в 2 н. HCl (~120°, 72 часа); осадок, выделенное 2 н.  $NH_4OH$ , кипятят с конц. HCl, осадок пересаживают в водн.  $NH_3$  из разб. HCl и получают 2,8-диаминофенилсульфин-5,5-диоксид, выход ~40%, т. пл. 339—342° разл. (из водн. ацетона).

В. Яшунский

**8088. Тиадиазолы. Часть III. 3-амино-5-ариламино-1,3,5-ди-(аралкиламино)-1,2,4-тиадиазолы.** Курцер (Thiadiazoles. Part III. 3-amino-5-Arylamino- and 3:5-di-(aralkylamino)-1:2:4-thiadiazoles. Kurzer Frederick), J. Chem. Soc., 1956, July, 2345—2352 (англ.).

В развитие работы автора (см. часть II, РЖХим, 1956, 9844) показано, что мсно- и дизамещ. амидинотиомочевны общей ф-лы  $RNHC(SH) = N(CNHR') = NH$  (I) (здесь и далее во всех ф-лах: а  $R = C_6H_5$ ,  $R' = H$ ; б  $R = n-CH_2C_6H_4$ ,  $R' = H$ ; в  $R = n-BrC_6H_4$ ,  $R' = H$ ; г  $R = R' = C_6H_5$ ; д  $R = C_6H_5$ ,  $R' = CH_3$ ; е  $R = CH_3$ ,  $R' = C_6H_5$ ) при действии  $H_2O_2$  или лучше  $Br_2$  подвергаются

окислительной циклизации с образованием 3,5-диамино-производных 1,2,4-тиадиазола  $RNHC=NC(NHR')=NS$

(II). Строение II подтверждается образованием исходных I при восстановлении  $Zn + HCl$  и отличием IIa от другого возможного продукта р-ции 2-гуанидинобензотиазола. II весьма устойчив к щел. гидролизу. Доказано, что IIg является изомерным, но не идентичным «основанию Гектора», полученному при окислении фенилтиомочевны (ср. Hofmann, Gabriel, Ber., 1892, 25, 1578). При действии ацилирующих агентов (AA) на IIa получают 3-ацетил-IIa, диацетилные и триацетилные производные; последние рассматриваются как 3-ацетилимидо-5-фенилимино-2,4-диацилтиадиазолидин-1,2,4 (III). Независимо от избытка AA IIg дает только моноацетил- и монобензоилные производные, неустановленного строения. Ia получена ранее описанным методом (Slotta и др., Ber., 1930, 63, 208), выход 75–80%, т. пл. 176–178°; пикрат, т. пл. 222–224° (разл.; из ацетона-сп.). К 80 мл ацетона прибавляют (5 мин.) 0,065 г-атома Na и затем 0,075 моля тиоцианата гуанидина, добавляя (1 мин.) 0,05 моля л-толилизотиоцианата, нагревая при ~100° 5 мин., оставляют при ~20° на 30 мин. и выливают в ледяную воду, получают Ib, выход 70–80%, т. пл. 198–200° (из ацетона-сп.); пикрат, т. пл. 268–270° (разл.). Аналогично из л-бромфенилизотиоцианата получают Iv, выход 78%, т. пл. 186–188° (разл.; из ацетона-сп.); пикрат, т. пл. 250° (разл.; из сп.-ацетона-воды). 0,01 моля Ia растворяют в 50 мл теплого спирта, прибавляют 0,01 моля Br<sub>2</sub> в 5 мл спирта, упаривают досуха, растворяют в 15 мл спирта, обесцвечивают углем и подщелачивают 0,01 моля 3 н. NaOH, получают IIa, выход 75%, т. пл. 210–211° (из воды); при проведении р-ции в 400 мл  $CHCl_3$  выход 68%; пикрат, т. пл. 205–206° (разл.; из разб. сп.). 0,01 моля IIa в 15 мл пиридина обрабатывают 0,075 моля  $(CH_3CO)_2O$ , нагревая (~100°, 30 мин.), выливают в 120 мл воды, содержащей 15 мл конц. HCl, осадок кипятят с 25 мл спирта и отфильтровывают диацетилное производное IIa, выход 53%, т. пл. 272–274° (разл.; из бзл.-сп.); из спирт. фильтрата получают III (ацетил- $CH_3CO$ ), выход 27%, т. пл. 165–167° (из сп.). Из IIa и  $C_6H_5COCl$  (по 0,01 моля) в 24 мл пиридина (~100°, 30 мин.) получают 3-бензоил-IIa, выход 56%, т. пл. 212–213° (разл.; из сп.) который при обработке 5 экв  $C_6H_5COCl$  дает III (ацетил- $C_6H_5CO$ ), выход 75%, т. пл. 179–180° (из ацетона-сп.); из IIa и 6 экв  $C_6H_5COCl$  (нагревание продукта с водой для удаления  $(C_6H_5COOH)$  выход 73%. IIa и л-толуолсульфохлорид (IV) (2 моля) в пиридине (~100°, 30 мин.) дают 3-л-толуолсульфонил-IIa (V), выход 72%, т. пл. 256–258° (из сп.-ацетона-бзл., 3:3:1). Аналогично из 0,01 моля IIa и 0,04 моля л =  $CH_3C_6H_4SO_2Cl$  получают 4,7 г смеси, которую кипятят в 100 мл спирта- $C_6H_6$  (1:1), отфильтровывают V, выход 19%, фильтрат упаривают наполовину, получают 2 вида кристаллов, разделяемых механически: III (ацетил-л- $CH_3C_6H_4SO_2$ ), выход 13%, т. пл. 236–238° (из сп.-ацетона-бзл., 3:3:1), и ди-л-толуолсульфонилное производное, выход 42%, т. пл. 204–205° (из сп.). Аналогично Ia при окислении Ib и Iv Br<sub>2</sub> в  $CHCl_3$  получают: IIb, выход 70%, т. пл. 200–202° (из воды или сп.); пикрат, т. пл. 233–234° (разл.; из разб. сп.) и IIv, выход 75%, т. пл. 212–214° (из ацетона-сп.-воды, 2:3:1); пикрат, т. пл. 231–232° (из разб. сп.). К 200 мл ацетона прибавляют 0,13 г-атома Na, затем горячий р-р 0,15 моля нитрата фенилгуанидина в 30 мл ацетона и в течение 2 мин. 0,1 моля фенилизотиоцианата, кипятят 20 мин., быстро упаривают до 1/3 объема и прибавляют 1 л ледяной воды, получают Ig, выход 85%, т. пл. 130–132° (из сп.). Из 0,04 г-атома Na, 150 мл ацетона, 0,05 моля сульфата метилгуанидина (кипчение 1 час) при обработке

0,03 моля фенилизотиоцианата (кипчение 30 мин.) получают Id, выход 55%, т. пл. 136–137° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 85–87° (разл.; из воды). Аналогично Ig при обработке смеси метилизотиоцианатом (отгоняют до объема 80–100 мл, кипятят 1 час, выпаривают до 40 мл, размешивают с 400 мл ледяной воды), выделяют в виде хлоргидрата Ie, выход 54%, т. пл. 114–117° (моногидрат; из воды). Из Ig и 6%-ной  $H_2O_2$  (3 моля) в спирте, содержащем 1 моль конц. HCl, получают IIg, выход 80%, т. пл. 200–202° (из сп.-ацетона, 5:1); моноацетилное производное (8 экв  $(CH_3CO)_2O$  в пиридине), выход 88%, т. пл. 238–240°; монобензоилное производное, выход 85%, т. пл. 190–192° (из ацетона-сп.). Из IIg и 6 экв IV получают 3,5-ди-(фенилимино)-2,4-ди-(л-толуолсульфонил)-тиадиазолидин-1,2,4, выход 52%, т. пл. 240–242° (из ацетона-сп.). К кипящему р-ру 0,01 моля Id в 25 мл спирта + 0,5 мл конц. HCl прибавляют (5 мин.) 0,03 моля 6%-ной  $H_2O_2$ , отгоняют в вакууме до 0,5 объема, прибавляют 100 мл воды, подщелачивают NaOH (лакмус) и получают IIд, выход 65%, т. пл. 137–138° (из бзл.). Аналогично из хлоргидрата Ie получают IIe, выход 60%, т. пл. 147–149° (из бзл.).

В. Дубинин

**8089.** Вещества, родственные гидразиду пиридинкарбонной-4 кислоты. Часть I. Производные 4-цианпиридина и 2-циантиазола. Либман, Слак (Congeners of pyridine-4-carboxyhydrazide. Part I. Derivatives of 4-cyanopyridine and 2-cyanothiazole. Libman D. D., Slack R.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2253–2257 (англ.)

Для создания новых антитуберкулезных в-в 2-циантиазол (I) действием 100%-ного гидразингидрата (II) превращен в амидразон  $SCH=CHN=CC(=NH)-$

$NHNH_2$  (III). Менее реакционноспособный 4-цианпиридин (IV) сначала переводят в имидоэфир, который при обработке II образует амидразон  $RC(=NH)NHNH_2$  (V) (здесь и далее во всех ф-лах R-пиридил-4), наряду с 1,2-ди-(пиридинкарбоксимидоил)-4-гидразином  $RC(=NH)NHNHNC(=NH)R$  (VI), 1,2-дигидро-3,6-дипиридил-4'-тетразином-1, 2, 4, 5  $RC=NN=CRNHNH(VII)$

и 3,5-ди-R-триазолом-1,2,4 (VIII). По-видимому V и VI являются первичными продуктами р-ции. Ввиду активности V и VII против вида В. С. Г. (in vivo — in vitro) и  $RvH_2$ ; (in vivo) разработан метод получения VII из  $RCSNH_2$  и II, а также исследованы продукты их превращений. 150 г IV в 1,5 л сухого  $CHCl_3$  и 90 мл спирта обрабатывают при 0° HCl до образования полутвердого слоя, оставляют на 24 часа при температуре 0° и размешивают на холоду с 750 мл 50%-ного р-ра NaOH. Образовавшийся имидоэфир отделяют и прибавляют при 5° к смеси 372 мл спирта, 83 мл II, 105 мл воды и 114 мл конц. HCl, выдерживают 2 часа при 0°, отделяют 17 г хлоргидрата V, т. пл. ~280° (разл.; из  $CH_3OH + 5\%$  эф.), и после нагревания фильтрата (100°, 3 часа) 60 г VII, т. пл. 275° (из 75%-ной  $CH_3COOH$ ). Неочищ. имидоэфир (из 40 г IV) обрабатывают при 0° смесью 16,5 мл II, 99 мл спирта, 27,5 мл воды и 33 мл конц. HCl, через 1 час осадок размешивают с избытком 2 н.  $NH_4OH$  и получают 5,2 г VI, т. пл. >280° (из сп. и сушка при 100°). Первоначальный фильтрат нагревают (100°, 3 часа), отфильтровывают 15,4 г VII и упаривают почти досуха, получают 1 г VIII, т. пл. 283° (из сп.); бис-л-толуолсульфометилат, т. пл. 188° (из  $CH_3OH$ -ацетона). VIII также получен: из  $RCONHNH_2$  и  $RCONH_2$  (220–240°, 1 час) или  $RCSNH_2$  (140–150°, 30 мин.), выход 5 и 27% соответственно; из 4,76 г VII, 1,2 г KOH в 50 мл спирта (кипчение 6 час.) выход 1,2 г; из 4 г хлоргидрата V и 400 мл воды (130°, 45 мин.) выход 0,4 г. К р-ру 18,2 г V в 150 мл 2 н.  $CH_3COOH$

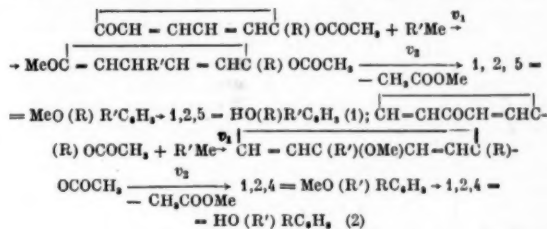
при 0° быстро прибавляют р-р 7,5 г  $\text{NaNO}_2$  в 40 мл воды, через 2 часа отфильтровывают 10,5 г 5-*R*-тетразола-1, 2, 3, 4, т. пл. 262—263° (разл.; из пиридина). Р-р 32 г VII в 1,5 л кипящей 50%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  выливают в 6,5 л холодной 50%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , прибавляют (<15°) водн. р-р 9,4 г  $\text{NaNO}_2$ , через 10 мин. нейтрализуют  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $d$  0,88) и получают 21 г 3,6-ди-*R*-тетразина-1, 2, 4, 5 (IX), т. пл. 258° (разл.; из  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  и пиридина); бис-метилсульфометилат, выход 95%, т. пл. 200° (разл.). IX в 2н.  $\text{NaCO}_3$  кипятят до растворения, нейтрализуют  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и получают гидразон  $\text{RCH}=\text{N}-\text{NHCOR}$ , выход 56%, который получают также из  $\text{RCONHNH}_2$  и  $\text{RCHO}$  (кипячение 1 час), т. пл. 232° (из  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ). 37 г VII в 370 мл 2н.  $\text{HCl}$  кипятят 8—9 мин., при охлаждении получают 22 г дихлоргидрата 4-амино-3,5-ди-*R*-триазола-1, 2, 4 (X), т. пл. 312° (из 4 н.  $\text{HCl}$ ); основание, т. пл. 335—340° (разл.). Фильтрат упаривают досуха, остаток после экстракции горячим ацетоном обрабатывают р-ром  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и получают 15 г  $\text{RCONHNHCO}_2\text{R}$ , т. пл. 250°, который (108 г) прибавляют порциями (<35°) к 270 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , нагревают при 100° 10 мин., выливают на лед и нейтрализуют  $\text{NH}_4\text{OH}$ , получают 32 г 2,5-ди-*R*-оксидиазола-1, 3, 4, т. пл. 185° (из воды); бисдиметилат ( $\text{CH}_3\text{J}$  в  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ), выход 57%, т. пл. 278° (из разб. ацетона). Смесь 330 г  $\text{RCSNH}_2$ , 130 мг II в 620 мл спирта нагревают при 40° (выделение  $\text{H}_2\text{S}$ ), затем кипятят 1 час, осадок (дополнительное кол-во в-ва получают упариванием фильтрата досуха и экстрагированием примесей 2,5 л кипящей воды) кристаллизуют из 70%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и ацетат нагревают при 100°, получают 140 г VII. Из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -фильтрата выделяют упариванием и экстрагированием пиридином 30 г 2,5-ди-*R*-триазола-1, 3, 4, т. пл. 243°; в остатке 35 г X (из 2н.  $\text{HCl}$ ). Охлажд. р-р 5 г IV в 25 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}$  насыщают сухим  $\text{HCl}$ , оставляют на 5 дней, растирают с абс. эфиром и получают 9,9 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{S}-\text{C}(\text{R})=\text{NH}-\text{HCl}$ , который при действии спирт. II дает VII, IX и X. Смесь 64 г амида тиазолкарбоновой-2 к-ты и 52 г  $\text{P}_2\text{O}_5$  медленно нагревают от 140—220° (баня), отгоняется I, выход 42 г, т. кип. 98°/24 мм, т. пл. 31°. 10 г I и 10 мл II смешивают при 0°, после р-ции растирают массу с 10 мл воды и отфильтровывают при 0° 8 г III, т. пл. 106° (из лигр.). При проведении р-ции при нагревании (100°, 3 часа) получают 3,5 г 3,6-ди-(тиазолил-2')-1,2 (или 1,4)-дигидротетразина-1, 2, 4, 5, т. пл. 209° (разл.; из водн. пиридина). Смесь 30 г I 60 мл спирта и 240 мл насыщ. р-ра  $\text{NH}_3$  в спирте насыщают (0°, 2 часа)  $\text{H}_2\text{S}$ , получают 24 г амида тиазолтикарбоновой-2 к-ты, т. пл. 176° (из воды). Б. Дубинин

8090. О действии металлоорганических соединений на хинолы. VII. Поланский, Шинцель, Вессели (Über die Einwirkung metallorganischer Verbindungen auf Chinole. VII. Polansky O., Schinzel E., Wessely F.), Monatsch. Chem., 1956, 87, № 1, 24—46 (нем.).

С целью изучения механизма р-ции 2,4,6-триметил- $\phi$ -хинолацетата (I), 2-метил- $\phi$ -хинолацетата (II) и 4-метил- $\phi$ -хинолацетата (III) с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  (IV) и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  (V) исследована р-ция IV и V с ацилированными ацилонами общей ф-лы  $\text{RCOCH(R')OCOR''}$ , где  $\text{R}=\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}''=\text{CH}_3$  (VI);  $\text{R}=\text{R}'=\text{R}''=\text{C}_6\text{H}_5$  (VII);  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}''=\text{CH}_3$  (VIII);  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}''=\text{CH}_3$  (IX);  $\text{R}=\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}''=\text{CH}_3$  (X), а также  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCH(C}_6\text{H}_5)_2$  (XI). При эквимольных отношениях реагентов получают во всех случаях  $\text{R''COOH}$ , из VI и VII также  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH(C}_6\text{H}_5)_2$  (XII). В случае V, а также из VII и IV наряду с  $\text{R''COOH}$  и XII получают  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{ON})\text{CH(C}_6\text{H}_5)\text{OCOR''}$  (XIII). При соотношении VI : IV = 1 : 6 выделяют только  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{ON})\text{CH(C}_6\text{H}_5)\text{ON}$  (XIV) и  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{ON})\text{CH(C}_6\text{H}_5)_2$  (XV). Возникновение XII объясняется образованием

продукта присоединения  $\text{R(C}_6\text{H}_5)\text{C(OMe)CH(R')OCOR''}$  (XVI), где Me здесь и далее  $\text{MgBr}$  или  $\text{Li}$  (р-ция 1), с последующим отщеплением  $\text{R''COO}^-$  и перемещением аниона  $\text{C}_6\text{H}_5$  (р-ция 2), что подтверждается образованием XII при р-ции XIII ( $\text{R}''=\text{CH}_3$ ) с IV или V. Образование XV происходит при действии на XII  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$  (р-ция 3). XIV возникает при действии на XII  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$  (р-ция 4). Соотношение полученных продуктов определяется константами скорости р-ции (1—4)  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$  и  $v_4$ . По аналогии с полученными результатами для ацилированных ацилонов и в отличие от ранее предложенной схемы (см. сообщение I, Wessely F. и др., Monatsch. Chem., 1952, 83, 1254) предложен следующий механизм р-ции I и II с IV и V (схема 1) и для III с IV и V: (схема 2). Этот механизм подтвержден колич. определением отщепляющейся  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (XVII). Указанная схема объясняет, почему при действии IV на III получают 2-фенил-4-метилфенол (XVIII) (см. ссылку выше), а при действии V на III 1-метил-4-фенилциклогексадиен-2,5-диол-1,4 (XIX), из которого при пи-накольной перегруппировке образуется 2-метил-4-фенилфенол (XX). В обоих случаях  $v_1 > v_4$  (скорость нормальной р-ции  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  со сложноэфирной группой). Во втором случае  $v_2 < v_4$  и образовавшийся  $\text{CH}=\text{CHC}(\text{OH})-$

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{OCOCCH}_3$  превращается далее в XIX. Этим же объясняют уменьшение выхода XVII при р-ции VI с V по сравнению с р-цией VI и IV. Образование 2,4,6-триметил- $\phi$ -хинолацетата как при р-ции с IV, так и с V в отличие от III одного и того же продукта: 2,4,6-триметил-2-фенилциклогексадиен-3,5-оно-1, связано с тем, что здесь не только  $v_1 > v_4$ , но и в обоих случаях  $v_2 > v_4$ , что объясняется повышенной электронной плотностью у 4-го атома C, облегчающей отщепление  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . VII получают бензоилированием бензина, т. пл. 122,5—124°, VIII получают из 11 г этил-( $\alpha$ -оксибензил)-кетона, 35 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и 2 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  (кипячение 2 ча-



са и 12 час. при ~20°, т. кип. 143—145°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,5025,  $d_4^{20}$  1,0813. IX получают из 20 г бутирофенона и 60 г  $\text{Pb}(\text{OCOCCH}_3)_4$  (135°, 30 мин.), выход 34%, т. кип. 140—141°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,5124,  $d_4^{20}$  1,0997. Из 25 г пропиона, 7,5 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и 1,5 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  после многодневного стояния при ~20° получают X, выход 29%,  $n_D^{20}$  1,4221,  $d_4^{20}$  0,9823. При р-ции 0,02 моля VI в 120 мл эфира с 0,02 моля IV получают  $\omega$ , $\omega$ -дифенилацетофеноны, выход 51,2%, и XVII, выход 65,5%. После кипячения 30 мин. смеси 0,01 моля VI в 60 мл эфира и 0,01 моля IV после охлаждения добавляют 0,05 моля IV в течение 40 мин. и кипятят еще 15 мин. Выход XV 38%, выход XIV 16,2%. При добавлении IV к VI в один прием, выход XIV 59%, выход XV 2,1%. Из 0,02 моля VI и 0,02 моля V в 120 мл эфира получают XIII ( $\text{R}''=\text{CH}_3$ ), выход 35,4%, XII, выход 27,2%, XVII, выход 25,2%, XV, выход 0,26% и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ . Из 0,0045 моля XIII ( $\text{R}''=\text{CH}_3$ ) и 0,0045 моля IV получают XII, выход 42,4%, и XVII, выход 45,4%. При р-ции XIII ( $\text{R}''=\text{CH}_3$ ) и V выход XII 21,8%,



выход XVII 23,6%. Из эквимольных кол-в XII и IV получают XIII ( $R'' = C_6H_5$ ), выход 43,3%, XII, выход 35,2% и  $C_6H_5COOH$ , выход 47,9%. Из VII и V в тех же отношениях получают XIII ( $R'' = C_6H_5$ ) с выходом 62,8%, XII с выходом 23,7% и  $C_6H_5COOH$  с выходом 25,4%. Выход XVII при р-ции эквимольных кол-в VIII с IV 33,2—36,4%. После кипячения 5 час. 0,02 моля IX с 0,02 моля IV в 120 мл эфира выход XVII 40,1%. Из эквимольных кол-в X и IV получают XVII с выходом 14,3%. При р-ции XI с IV содержание  $Cl^-$  в продуктах р-ции 6,7% от теоретич. Выход исходного XI 80%. Из 0,0133 моля I и 0,0266 моля IV получают фенилметилит, выход 75%, XVII, выход 81%, и дифенил. Из 0,01 моля II и 0,02 моля IV получают 2-метил-5-фенилфенол, выход 81,5%, т. пл. 78°, и XVII, выход 88%. При замене IV на V выход XVII 35,4%. При р-ции 0,02 моля III с 0,04 моля IV получают XVIII, выход 58,6% и XVII, выход 62,6%. При соотношении III : IV = 1 : 5 получают XVIII,  $C_6H_5COSCH_3$  и  $(C_6H_5)_2(C_6H_5)CON$ . Из 0,01 моля III и 0,01 моля V получают 0,18 г XX и XVII с выходом 27,8—28,5%. Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 46881. С. Иоффе

**8091. Реакция алкинов-1 с металлоорганическими соединениями. IV. Реакции в присутствии диоксана. Уотиз, Холлингеуэрт, Дессен** (The reaction of 1-alkynes with organometallic compounds. IV. Reactions in the presence of dioxane. Wotiz John H., Hollingworth C. A., Dessy Raymond E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 6, 1221—1223 (англ.)

В р-ции с гексин-1 (I)  $(C_2H_5)_2Mg$  (II) втрое активнее, чем  $C_2H_5MgBr$  (III). Диоксан (IV) при прибавлении к эфир. р-ру III сдвигает равновесие  $2RMgX \rightleftharpoons R_2Mg + MgX_2$  вправо, увеличивая этим активность реактива Гриньяра. Карбонизация твердой  $CO_2$  эфир. р-ра  $(C_4H_9C \equiv C)_2Mg$  (V) дает гентин-2-овую к-ту (VI) (выход 73%, т. кип. 108—110°/5,5 мм,  $n_D^{25} 1,4600$ ); если же вместо V брать  $C_4H_9C \equiv CMgBr$  (VII), выход VI снижается до 5%. Однако замена VII на V в р-ции с  $CH_3CN$  не приводит к образованию кетона, а подобная же замена III на II в р-ции с  $C_6H_5COCl$  снижает выход гексанона-3 с 21 до 11%. Замена  $C_4H_9C \equiv CCH_2MgBr$  на  $(C_4H_9C \equiv CCH_2)_2Mg$  при взаимодействии с твердой  $CO_2$  снижает выход смеси к-т с 36% до 5%, повышает, однако, содержание в ней  $C_4H_9C(COOH) = C = CH_2$  с 68% до 84%. Действие III на 1-бромгентин-2 (VIII) дает 3-этилгентадиен-1,2 (IX), выход 49%, т. кип. 146—147°,  $n_D^{25} 1,4356$ . II и VIII дают IX с выходом 38%. Поскольку смесь эфир. р-ра  $RMgX$  с 1 экв IV обладает 86% активностью чистого  $R_2Mg$ , авторы предлагают пользоваться этой смесью вместо труднодоступного  $R_2Mg$ . Приведены кривые активности эфир. р-ров III по отношению к I зависимости от конц-ии IV и времени нагревания. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 74783. Ф. Величко

**8092. О восстановительных свойствах магнийхлор- $\alpha$ -метилнафталина в некоторых реакциях Гриньяра. Халецкий А. М., Каплан А. Ф., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 3, 762—766**

Пказано, что при взаимодействии магнийхлор- $\alpha$ -метилнафталина (I) с ацетофеноном (II), бензофеноном (III), фенил- $\alpha$ -нафтилкетона (IV) вместо ожидаемых третичных карбинолов образуется лишь ди- $\alpha$ -нафтилэтан (V) (т. пл. 160—161°, выход 33,5—36%), охарактеризованный пикратом с т. пл. 105,5°, и  $\alpha$ -метилнафталин (VI) (выход 6,5—20%), идентифицированный в виде пикрата с т. пл. 139—141°. Исходные кетоны возвращаются из р-ции в кол-вах до 80% и более и частично осмолоты. II, III и IV идентифицированы в виде 2,4-динитрофенилгидразонов. При взаимодействии I и III в токе  $N_2$ , кроме V (выход 20%) и VI образуется небольшое кол-во 1,1-дифенил-2- $\alpha$ -нафтил-

этилена (VII). Бромирование VII дает 1,1-дифенил-2-бром-2- $\alpha$ -нафтилэтилен с т. пл. 124—126°. Т. Толстая

**8093. Реактивы Гриньяра из сульфонов. III. Синтез и свойства. Филд** (Grignard reagents of sulfones. III. Preparation and properties. Field Lamar, J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 1, 92—97 (англ.)

К р-ру 44,9 ммоль  $C_6H_5SO_2CH_3$  (I) в 150 мл *n*-бутилового эфира (II), нагретому до 71°, прибавляют по каплям 50,5 ммоль  $CH_3MgJ$  (III) в виде 2,5 М р-ра во II и продолжают нагревание 4,5 часа. Реакционную массу центрифугируют, осадок  $C_6H_5SO_2CH_2MgJ$  (IV) промывают  $C_6H_6$  и эфиром и сушат 39 час. при 2 мм над конц.  $H_2SO_4$ , выход 77%, т. пл. 194° (разл.). При молярном соотношении I и III 4 : 6 после 3,5 часа нагревания из реакционной массы выделяется 2 экв  $CH_4$ , хотя при последующей обработке ее бензальдегидом и затем  $C_6H_5COCOC$  в пиридине выделен только  $C_6H_5SO_2CH_2CH(OCOC_6H_5)C_6H_5$ , выход 17%, т. пл. 144,5—145,5°. При увеличении времени нагревания до 23,5 часа выделяется почти 3 экв  $CH_4$ . Взаимодействием I и  $CH_3MgBr$  в бензольно-эфирном р-ре получен с выходом 107%  $C_6H_5SO_2CH_2MgBr$ , аналогичный по свойствам IV. 77 г *n*- $CH_3C_6H_4SO_2CH_2Cl$  прибавляют в течение 10 мин. к р-ру *n*- $CH_3C_6H_4SO_2C(CH_3)_2MgBr$  (из 25,1 г *n*- $CH_3C_6H_4SO_2CH(CH_3)_2$  в 250 мл  $C_6H_6$ , смесь кипятит при перемешивании 1,5 часа, оставляют на 18 час., разбавляют водой и подкисляют. Оставшееся после удаления р-рителя из промытой водой и высушенной бензольной вытяжки масло растворяют в ацетоне и кипятят 17 час. с 21 г  $LiCl$ , реакционную массу разбавляют водой и экстрагируют  $C_6H_6$ , по удалении р-рителя получают масло, дающее при растирании с 50%-ным спиртом при -5° кристаллич. *n*- $CH_3C_6H_4SO_2C(CH_3)_2CH_2Cl$  (V), выход 38%, т. пл. 80—80,5° (из сп.). Из V и NaJ при кипячении 46 час. в ацетоне получен *n*- $CH_3C_6H_4SO_2C(CH_3)_2CH_2J$  (VI), выход 95%, т. пл. 94,5—95° (из смеси  $CCl_4$ -петр. эф., 10 : 1). V, VI, а также синтезированные по известным прописям сульфаты *n*- $X-C_6H_4SO_2Y$  (даются по порядку X и Y). H,  $CH_3J$ ; CH,  $CH_3$ ;  $CH = CHCH_2Cl$ ;  $CH_3$ ,  $CH = CHCH_2J$ ;  $(CH_2)_2Cl$ ;  $CH_3$ ,  $(CH_2)_2J$  не дают с Mg реактивов Гриньяра даже с активизирующими добавками. V не реагирует с Li. VI с Mg в тетрагидрофуране дает после 18 час. перемешивания при 26° вероятно 1,8-бис-(*n*-толилсульфонил)-1,1,8,8-тетраметилоктан, выход 35%, т. пл. 145—145,5°. Все операции проводят в атмосфере  $N_2$ . Автор объясняет инертность описанных сульфатов электронным влиянием  $SO_2$ , неастворимостью сульфонов и блокированием активных центров на Mg продуктами р-ции. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 13963. Ф. Величко

**8094. Реакции несимметричных ацильных перекисей со ртутью. Разуваев Г. А., Ольдекоп Ю. А., Латыева В. В., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 4, 1110—1113**

Для выяснения относительной стабильности (OC) ацильных радикалов изучена р-ция ацильных перекисей  $RCOOOCOC_6H_5$  (I) ( $R = CH_3$ , *n*- $NO_2C_6H_4$  и *m*- $NO_2C_6H_4$ ) с Hg в  $C_6H_6$ . При обычной т-ре за 40 час. I ( $R = CH_3$ ) распадается полностью с образованием  $C_6H_5COOH$  и  $CH_3COOH$ . При встряхивании I ( $R = CH_3$ ) с Hg в кипящем  $C_6H_6$  4,5 часа 36,5%  $CH_3COO-$  (II) терит  $CO_2$  и дают  $CH_3HgX$  и 50% II непосредственно связанных ртутью, а 19,2%  $C_6H_5COO-$  (III) переходит в  $C_6H_5$ , который связывается Hg; OC II и III 8 : 5. При нагревании I ( $R = n$ -или *m*- $NO_2C_6H_4$ ) с Hg в течение 11 час.  $O_2NC_6H_4HgX$  не образуется; основные продукты р-ции — закисные соли ртути. Для ряд OC ацильных радикалов: II < III <  $O_2NC_6H_4COO-$ . Ф. Величко

**8095. Взаимодействие циклопропановых углеводородов с солями окиси ртути. IV. Действие ацетата ртути**

на 1, 4, 2—триметил-2-этилциклопропан. Левина Р. Я., Костин В. Н., Тартаковский В. А., Вестн. Моск. ун-та, 1956, № 2, 77—82

Проведена р-ция 1,1,2-триметил-2-этилциклопропана (I) с ацетатом ртути (в воде, несколько дней при 0°). После отгонки воды в вакууме (10 мм) осталось масло — смесь изомерных  $\gamma$ -оксикалцимеркурацетатов (выход 62%). Ее восстановили 2%-ной Na/Hg, и смесь полученных карбинолов действием хлорангидрида 2,4-динитробензойной к-ты перевели в смесь бензоатов (II). Сравнивая т-ру плавления II (64°) с т-рой плавления смесей с известным процентным содержанием динитробензоата 2,3,3—триметилпентанола-2 (III) (т. пл. 99°) и динитробензоата 2,2,3-триметилпентанола-3 (IV) (т. пл. 81°), определили процентный состав II (58% III и 42% IV). Таким образом, раскрытие цикла I идет по двум возможным направлениям (1—3 и 2—3) но в большей степени по наиболее поляризованной связи 1—3. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 18781. В. Фосс

8096. Борорганические соединения. Синтез триалкильных соединений бора из эфира дибутилборной кислоты. Михайлов Б. М., Шеголева Т. А., Докл. АН СССР, 1956, 108, № 3, 481—483. Описано взаимодействие  $(n-C_4H_9)_2B(O-n-C_4H_9)$  (I) с литий-алкилами; получены  $(n-C_4H_9)_2B$  (II),  $(n-C_4H_9)_2B(n-C_3H_7)$  (III) и  $(n-C_4H_9)_2B(C_2H_5)$  (IV). Показано, что при фракционировании в вакууме III симметризуется, образуя  $(n-C_4H_9)_3B$  (V) и II. К р-ру  $n-C_4H_9Li$  (из 2,6 г Li, 27,4 г  $n-C_4H_9Br$  и 180 мл эф.) добавлен при  $-70^\circ$  эфирный р-р 27,8 г I. После перемешивания 3 часа при  $-70^\circ$  смесь была оставлена на 12 час. и затем насыщена сухим HCl. Литиевые соли отделены, основная фракция с т. кип. 114—119°/25 мм (22,3 г) обработана 56 мл 10%-ного р-ра NaOH. Органич. слой был отделен, после удаления воды и  $n-C_4H_9OH$  разбавлен 20 мл воды, снова отделен от воды, р-ра и высушен с помощью бензола, получено 38% II, т. кип. 109—110°/23 мм. К р-ру  $n-C_3H_7Li$  (из 4,65 г Li, 27,3 г  $n-C_3H_7Cl$  и 250 мл эф.) в течение 2 час. при  $-70^\circ$  прибавлен эфирный р-р 50 г I. В результате обработки продуктов р-ции HCl и фракционирования в вакууме выделено 50% III, т. кип. 76—80°/9 мм, и 3,5 г I, т. кип. 95—101°/9 мм. После повторной перегонки т. кип. III 77—79°/9 мм,  $d_4^{20}$  0,7484. К р-ру  $C_2H_5Li$  (из 4,45 г Li, 36 г  $C_2H_5Br$  и 250 мл эф.) при  $-25^\circ$ — $-70^\circ$  добавлен эфирный р-р 44,8 г I. Синтез и выделение продуктов р-ции производились в описанных выше условиях. Выход IV 26%, т. кип. 67—69°/9 мм,  $d_4^{20}$  0,7496. 26 г III (т. кип. 80—90°/15 мм) перегоняли на колонке (20 теоретич. тарелок со стеклянной насадкой). Отогнуто 6 мл V, т. кип. 50,5—54°/11 мм. Из остатка выделено 11 г II, т. кип. 96—98°/12 мм. В. Вавер

8097. Борорганические соединения. Сообщение 7. О действии пятихлористого фосфора на эфиры арилборных кислот. Синтез эфиров арилхлорборных кислот. Михайлов Б. М., Кострома Т. В., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 3, 376—377. Описано получение  $C_6H_5B(Cl)OC_6H_5$  (I) и  $o-CH_3C_6H_4B(Cl)OC_6H_5$  (II) действием  $PCl_5$  на  $C_6H_5B(OC_6H_5)_2$  (III) и  $o-CH_3C_6H_4B(OC_6H_5)_2$  (IV). К 44,8 г III прибавляют при нагревании 41,7 г  $PCl_5$ ; после отгонки  $n-C_4H_9Cl$  и  $POCl_3$  получают I, выход 75%, т. кип. 104—105°/9 мм,  $d_4^{20}$  0,9962. Таким же образом из IV получают II, выход 86%, т. кип. 114—115°/10 мм,  $d_4^{21}$  0,9918. Сообщение 6 см. РЖХим, 1956, 74972. П. Аронович

8098. Кремнийорганические соединения. Часть XV. Реакция между тризамещенными силанами и перхлоратом серебра. Ибори (Organosilicon compounds. Part XIV. The reaction between trisubstituted silanes

and silver perchlorate. E a b o r n C.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2517—2519 (англ.)

Изучалось взаимодействие трехзамещенных силанов с перхлоратом серебра в р-ре толуола:  $R_3SiH + AgClO_4 \rightarrow R_3SiClO_4 + Ag + \frac{1}{2} H_2$  (1). Обнаружено, что кол-во выделяющихся при р-ции  $H_2$  и Ag отклоняются от стехиометрически вычисленных по уравнению (1); отклонение доходит до 20%, причем кол-во Ag образуется всегда меньше, а  $H_2$  — больше. Автор предполагает, что проходят следующие р-ции:  $AgClO_4 + R_3SiH \rightarrow R_3SiClO_4 + AgH$ ;  $AgH \rightarrow Ag + \cdot H$ ;  $\cdot H + \cdot H \rightarrow H_2$ ;  $Ag^+ + \cdot H \rightarrow Ag + H^+$ ;  $R_3SiH + \cdot H \rightarrow R_3Si\cdot + H_2$ . Наряду с этим радикалы атакуют атомы р-рителя. По реакционной способности (по начальной скорости выделения  $H_2$ ) трехзамещенные силаны располагаются в следующий ряд (цифры в круглых скобках показывают относительную реакционную способность):  $(R_3 =) (C_2H_5)_3 (1) > (C_6H_7-n)_3 (0,5) > (C_6H_5-n)_3 (0,35) > (C_6H_5-iso)_3 (0,013) > (C_3H_7-iso)_3 (0,001)$ ;  $(n-C_6H_4CH_3)_3 (1,1) > (CH_3)_2-C_6H_5 (1)$ ;  $(n-C_6H_4CH_3)_3 (3,8) > (C_6H_5)_3 (1) > (n-C_6H_4Cl)_3 (0,2)$ ;  $(n-CH_3C_6H_4CH_3)_3 (1,2) > (C_6H_5)_3 (1) > (n-C_6H_4ClCH_3)_3 (0,03)$ ;  $(C_6H_5CH_2)_3 (\sim 200) > (CH_3)_2(C_6H_5) (\sim 40) > (C_2H_5)_3 (1) > (C_6H_5)_3 (0,04)$ . Р-р 41,5 г  $AgClO_4$  в 350 мл толуола был прибавлен в течение 6 час. к 28 г триэтилсилана в 250 мл толуола. Через 20 час. смесь обработана водой. Серебро (90%) отфильтровано, фильтрат промыт щелочью и водой. После сушки и фракционирования выделено 23 г (90%) гексаэтилдисилоксана, т. кип. 225—235°. Газ, полученный при р-ции, содержал 99 об. %  $H_2$  и 1%  $CO_2$ . Часть XIII см. РЖХим, 1957, 97. Н. Комаров

8099. Кремнийорганические соединения. Часть XV. Производные  $\alpha$ - и  $\gamma$ -пиколинов. Ибори, Шоу (Organosilicon compounds. Part XV. Derivatives of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -picoline. E a b o r n C., Shaw R. A.), J. Chem. Soc., 1955, Sept. 3306—3308 (англ.)

Описано получение 4-, 2-(триметилсилилметил)-пиридинов (I, II) и 2-[бис-(триметилсилил)-метил]-пиридина (III) и изучена реакционная способность их C—Si-связей. Эфир. р-р I, 10 моля  $\alpha$ -пиколина (IV) добавляют к  $KNH_2$  (из 1,05 г атом K и жидкого  $NH_3$ ) и к полученной смеси прибавляют 1,5 часа эфир. р-р 1,10 моля  $(CH_3)_3SiCl$  (V), смесь кипятят 4 часа, через 12 час. разлагают водой и из эфирного слоя выделяют неизмененный IV (29 г), II, выход 6,7%, т. кип. 191—192°,  $n_D^{20}$  1,4866 и III, выход 13,3%, т. кип. 237—237,5°,  $n_D^{20}$  1,4950. Синтез I производится аналогичным образом: к  $\gamma$ -пиколилу (из 1,53 г атом K, жидкого  $NH_3$  и 1,83 моля  $\gamma$ -пиколина (VI) в эфир. р-ре добавляют 1,5 часа эфир. р-р 1,62 моля V, смесь кипятят 3 часа, оставляют на 12 час. и далее повторяют описанную выше обработку. Выход I 10,3%, т. кип. 73—74°/4,5 мм,  $n_D^{24}$  1,5000. Установлено, что во всех трех соединениях C—Si-связь является реакционноспособной, однако в III она заметно слабее. Изучено расщепление I, II и III в нейтр. щел. и кислой средах. В 95%-ном  $C_2H_5OH$  полное расщепление I до VI и гексаметилдисилоксана (VII) протекает при кипячении р-ра 48 час., для II оно происходит гораздо медленнее, для III еще медленнее, 1,82 г I кипятят 48 час. с 2 мл 95%-ного  $C_2H_5OH$ , после чего к смеси добавляют воду, р-р насыщают NaCl и из верхнего слоя выделяют VII, выход 82%,  $n_D^{24}$  1,3768. В среде 90% ного  $C_2H_5OH$ , содержащего 5% KOH, полное расщепление I происходит при  $\sim 18^\circ$  за 15 мин., II—за 8 час. 0,82 г I добавляют к 2 мл водно-спирт. щелочи. Через 15 мин. к смеси приливают избыток насыщ. водн. р-ра NaCl и из верхнего слоя выделяют VII, выход 96%,  $n_D^{23}$  1,3760. Аналогичная обработка II 8 час. дает VII, выход 81%. III в этих условиях изменяется незначительно, однако при обработке его кипящей водно-спирт. щелочью в течение 1 часа он полностью расщепляется с образова-

нием VII, выход 91%. Аналогичные закономерности имеют место при кислотном расщеплении I, II и III с помощью 2 н. HCl при  $-20^\circ$ , расщепление I протекает менее чем за 0,5 часа, II—за 1,5 часа и III— за 16 час. Выходы VII: из I 94%, т. кип.  $101^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,3762, из II 86% и из III 92%. Большую активность I по сравнению со II при расщеплении в нейтр. и щел. средах авторы объясняют не столько стерич. эффектом в случае II, сколько большей реакционноспособностью  $\alpha$ -H атома в VI по сравнению с IV. Низкая реакционная способность II объясняется пространственными затруднениями. Пикраты I и II также быстро расщепляются  $C_2H_5OH$ . Пикраты I и II образуются при взаимодействии I и II с пикриновой к-той в эфир. р-ре с выходом 75%, т. пл. пикрата I  $120^\circ$ , пикрата II  $124^\circ$ . После кратковременного кипячения пикратов с  $C_2H_5OH$  при охлаждении выделяются пикрат IV, т. пл.  $168^\circ$ , и пикрат VI, т. пл.  $165-166^\circ$ . Из р-ра 0,98 г III и 1,02 г пикриновой к-ты в 175 мл эфира пикрат III выделить не удалось в течение 2 месяцев. Попытки получения хлоргидрата I приводят к расщеплению I и образованию хлоргидрата VI. Приведены УФ-спектры абсорбции I, II и III. Г. Модарев

#### 8100. Синтез и превращения метилхлорсиланов. Петров А. Д., Никишин Г. П., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 2, 243-249

При пропускании хлористого метилсила (I) над сплавом Si/Cu (80:20) при  $330 \pm 10^\circ$  получено 13,2% дихлорметилсилана (II) (т. кип.  $119,5^\circ/743$  мм,  $n_D^{20}$  1,4469,  $d_4^{20}$  1,0673); 22,8% трихлорметилсилана (III) (т. кип.  $139^\circ/743$  мм,  $n_D^{20}$  1,4533,  $d_4^{20}$  1,1990); 4,4% дихлордиметилсилана (т. кип.  $210-211^\circ/755$  мм,  $n_D^{20}$  1,4805,  $d_4^{20}$  1,0566) и небольшие кол-ва диметилсилана (т. кип.  $113-114^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4314), и диизокротила (т. кип.  $133,5^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4738). При метилировании III с помощью избытка  $CH_3MgCl$  (IV) получено 39,5% гексаметилдисилоксана (V) (т. кип.  $97-101^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,3778,  $d_4^{20}$  1,4669,  $d_4^{20}$  1,0673); 22,8% трихлорметилсилана (VI) (т. кип.  $110,5-112^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4195,  $d_4^{20}$  0,7436). При замене IV на  $CH_3MgI$  образуется только V. Из II и IV, взятого в избыток, получен диметилметилсилан, выход 40%, т. кип.  $94,5-95^\circ/749$  мм,  $n_D^{20}$  1,4190,  $d_4^{20}$  0,7318. Взаимодействием смеси I и диметилхлорсилана с Mg в эфире получено 44,9% диметилметилхлорсилана (VII) (т. кип.  $133-134^\circ/741$  мм,  $n_D^{20}$  1,4372,  $d_4^{20}$  0,9068) и 9% диметилдиметилсилана с т. кип.  $176-179^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4556. При обработке VII избытком IV получено 40% VI и 5% V. При замене IV на  $CH_3MgI$  образуется только V с выходом 55%. При взаимодействии VII с  $C_2H_5MgI$  образуется с выходом 32% лишь  $[C_2H_5(C_2H_5)_2Si]_2O$  (т. кип.  $149-151^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4008,  $d_4^{20}$  0,7972). 83 г III подвергались хлорированию в УФ-свете в течение 8 час. 15 мин. в приборе Пономаренко и Миронова (РЖХим, 1955, 5651). Разгонкой получено 10 мл  $SiCl_4$ , 8 мл I, 31,5 г III и 19,1 г трихлор- $\gamma$ -хлорметилсилана (VIII), выход 31,5% (т. кип.  $188-189^\circ/746$  мм,  $n_D^{20}$  1,4846,  $d_4^{20}$  1,3473). При действии на VIII избытка IV образуется с выходом 59,5% триметил- $\gamma$ -хлорметилсилан (IX) (т. кип.  $162-163^\circ/768$  мм,  $n_D^{20}$  1,4510,  $d_4^{20}$  0,8996). Приведен спектр комб. расщ. Для сравнения прочности связи Si—C в аллилсиланах и метилсиланах VI, триэтилметилсилан (X) и триэтилаллилсилан (XI) обработаны избытком  $CH_3MgI$  (7-8 час. нагревание при  $70-85^\circ$ ); после разложения водой получено: из VI 42% V; из X—70% гексаэтилдисилоксана

на (т. кип.  $232-233^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4350,  $d_4^{20}$  0,8484) и 11% 2-метилпропена, идентифицированного в виде 1,2-дибром-2-метилпропана. XI вернулся из р-ции неизменным. При кипячении X с 5 и 10%-ным р-ром КОН связь Si—C не разрывается. Т. Толстая

#### 8101. Фотохимическое хлорирование фенилтрихлорсилана. Петров А. Д., Пономаренко В. А., Соколов Б. А., Рошаль В. У., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 5, 1229-1233

Парофазное фотохим. хлорирование  $C_6H_5SiCl_3$  в условиях, описанных ранее (РЖХим, 1955, 5651) приводит к смеси орто- (I), мета- (II) и пара-хлорфенилтрихлорсилана (III) с соотношением I : II : III = 20 : 25 : 55 : 20-25, что свидетельствует о мета-ориентирующем влиянии  $SiCl_3$ -группы. II и III были также синтезированы из  $RMgX$  и  $SiCl_4$  с выходами 41,5 и 25%. Попытка получения I из  $o$ - $ClC_6H_4Br$  через Mg- или Li-органич. соединения не удалась. Приведены в-ва, т. кип.  $^\circ C/мм$ ,  $n_D^{20}$  D и  $d_4^{20}$ : I, 240, 5/742,5, 1,5510, 1,4629; II 230,5/738, 94,5-96,5/10, 1,5421, 1,4384; III, 232,5/745,5, 100/11, 1,5418, 1,4316. В работе дана кривая разгонки смеси монохлорфенилтрихлорсиланов. Ф. Величко

8102. Исследования в области органоциклосилоксанов. I. Метилхлорциклосилоксанов. Соколов Н. Н., Андрианов К. А., Акимов С. М., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 3, 933-936

При гидролизе  $CH_3SiHCl_2$  (т. кип.  $41^\circ$ ) в водно-спирт. (1:1) среде при  $15-18^\circ$ , кроме описанных ранее тетраметилциклотетрасилоксана (т. кип.  $134^\circ/746$  мм,  $n_D^{20}$  1,3890), пентаметилциклопентасилоксана (т. кип.  $85^\circ/43$  мм,  $n_D^{20}$  1,3930) и гексаметилциклогексасилоксана (т. кип.  $105^\circ/32$  мм,  $n_D^{20}$  1,3960), впервые выделены гептаметилциклогептасилоксан (т. кип.  $114^\circ/21$  мм, т. пл.  $-82^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,3982,  $d_4^{20}$  1,0142) и октаметилциклооктасилоксан (т. кип.  $105^\circ/2$  мм, т. пл.  $-64^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4010,  $d_4^{20}$  1,0218). При хлорировании метилциклосилоксанов  $Cl_2$  в  $CCl_4$  при  $20-30^\circ$  получены следующие метилхлорциклосилоксаны (даны выход в %, т. кип. в  $^\circ C/мм$ , т. пл. в  $^\circ C$ ,  $d_4^{20}$ ):  $(CH_3SiO)_4H_2Cl$ , —,  $150-152$ ,  $-55$ , 1,0977;  $(CH_3SiO)_4H_2Cl_2$ , —, 88/30,  $-7,5$ , 1,1786;  $(CH_3SiO)_4HCl_3$ , —, 101/30, 2, 1,2562;  $(CH_3SiOCl)_4$ , 97, 220/745, 76;  $(CH_3SiOCl)_5$ , 99,  $\sim 250$ ,  $-55$ , 1,3372;  $(CH_3SiOCl)_6$ , 98,  $\sim 276$ ,  $-10$ , 1,3391;  $(CH_3SiOCl)_7$ , 92,  $\sim 308$ ,  $-25$ , 1,3434. Т. Толстая

#### 8103. Дополнительные замечания к работе Виттига и Шелкофа «Трифенилфосфинметилен как олефинообразующий реагент». Мейер (Ergänzende Bemerkungen zur Arbeit von Georg Wittig und Ulrich Schöllkopf: Über Triphenylphosphin-methylene als olefinbildende Reagenzien. Meyer Jules), Chem. Ber., 1956, 89, № 3, 842-843 (нем.)

В связи с работой Виттига и Шелкофа (РЖХим, 1955, 34535), автор указывает, что впервые возникновение олефиновой C=C-связи при участии производных трифенилметилефосфина было замечено еще в 1919 г. при изучении р-ции  $(C_6H_5)_3P=C(C_6H_5)_2+C_6H_5NCO \rightarrow (C_6H_5)_2C=C=NC_6H_5+(C_6H_5)_3PO$  (Standinger H., Meyer J., Helv. chim. acta, 1919, 2, 639). Первоначальной стадией в этой р-ции является возникновение промежуточного циклич. соединения  $(C_6H_5)_3PC(C_6H_5)_2C(=NC_6H_5)O$ .

Ю. Зиновьев

#### 8104. Об изопропиловом эфире изопропилфосфинистой кислоты и некоторых его свойствах. Разумов А. И., Сям До Хен, Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 1955, вып. 19-20, 167-169

Описан синтез  $изо-C_3H_7P(OC_3H_7-изо)_2$  (I) из  $изо-C_3H_7PCl_2$  (II). Действием S на I получают  $изо-$



$C_5H_9P$  (S)  $(OC_2H_5)_2$  (III). II получают по методу Фокса (J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 4147), т. кип. 41—42°/17 мм,  $n_D^{20}$  1,4952,  $d_4^{20}$  1,2775. В атмосфере  $N_2$  добавляют к смеси *изо*- $C_5H_9OH$  и эфирного *p*-р пиридина эфирный *p*-р II, отделяют  $C_5H_9N \cdot HCl$  и выделяют I, т. кип. 59,5—60,5°/14 мм,  $n_D^{20}$  1,4150,  $d_4^{20}$  0,8794. I присоединяет S с саморазогреванием. Выход III почти колич., т. кип. 81—82°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4422,  $d_4^{20}$  0,9841. III устойчив к гидролизу. С. Иоффе 8105. О получении некоторых алкил- $\beta$ -оксэтилфосфористых кислот. Гефтер Е. Л., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 5, 1440—1442

Описан синтез алкил- $\beta$ -оксэтилфосфористых к-т  $HP(O)(OR)OCH_2CH_2OH$  (I), где  $R = CH_3$  (Ia),  $C_2H_5$  (Ib),  $n$ - $C_4H_9$  (Iv), действием этиленхлорфосфита (II) на безводн. спирты. Предполагается, что II реагирует со спиртом с образованием  $OCH_2CH_2OPOR$  (III) и  $HCl$ .

При *p*-ции  $HCl$  и спирта получают  $RCI$  (выделен при *p*-ции) и воду, разлагающую III с образованием I. К 288 г  $PCl_3$  и 10 мл  $CHCl_3$  добавляют за 20—30 мин. смесь 130 г этиленгликоля и 200 мл  $CHCl_3$ , нагревают до 30°, выход II 72,5%, т. кип. 53—54°/22—23 мм,  $n_D^{20}$  1,4915,  $d_4^{20}$  1,4172. К 10 г  $CH_3OH$  прибавляют 19,4 г II при 0°. Перемешивают 1 час при 50—55°, выделяют 5,1 г  $CH_3Cl$ , выход Ia 46,5%, т. кип. 128—129°/1,5—2 мм,  $n_D^{20}$  1,4762. При обратном порядке смешения реагентов выход Ia 38,5%. При добавлении к 83 г спирта 13,5 г II и перемешивании 30 мин. при 60° получают Ib, выход 25,6%, т. кип. 133—135°/2—2,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4852. 8,1 г  $n$ - $C_4H_9OH$  добавляют к 11,3 г II и перемешивают 30 мин. при 60°, выход Iv 12,3%, т. кип. 140—142°/3—4 мм,  $n_D^{20}$  1,4784.

С. Иоффе 8106. О метиловом эфире субфосфорной кислоты. Реми, Фаллус (Über den Methyl ester der Unterphosphorsäure. Remy Heinrich, Falius Hans), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, 282, № 1—6, 217—221 (нем.)

Подтверждается получение  $(CH_3O)_4P_2O_5$  (I) (РЖХим, 1954, 21658) *p*-цией  $H_4P_2O_6$  с  $CH_3N_2$ , выход I 48%, т. кип. 70°/10<sup>-4</sup> мм,  $n_D^{20}$  1,4402,  $d_4^{22}$  1,333. Продукт, полученный ранее (Sanger A., Liebigs Ann. Chem., 1886, 232, 1), является не I, а смесью 60%  $(CH_3O)_2POH$ , 40%  $(CH_3O)_3PO$  и 30%  $(CH_3O)_4P_2O_5$  (II). I удалось получить по измененной методике. К 36,5 г  $Ag_4P_2O_6$  в 150 мл эфира добавляют 36 г  $CH_3J$ , через день добавляют еще 20 г  $CH_3J$ . Выход I (загрязнен II) 3,5 г, т. кип. 70°/10<sup>-4</sup> мм,  $n_D^{20}$  1,4274,  $d_4^{28}$  1,338. Получить I *p*-цией  $(CH_3O)_2PONa$  с  $Br_2$  не удалось. В. Гиляров 8107. Фосфорилирование бензофеноксида. Тернбулл (Phosphorylation of benzophenone oxide. Turnbull J. H.), Chemistry and Industry, 1956, № 17, 350—351 (англ.)

Для изучения реактивности ингибированной ацетилацетиластазы оксимами (РЖХимБХ, 1956, 17996) исследовано фосфорилирование  $R_2C=NONa$  ( $R$  в виде  $C_6H_5$ ) с  $(RO)_2POCl$ , как промежуточная стадия в бекмановской перегруппировке. При этом получают  $(RO)_2POON=CR_2$  (I) в виде масла. Хроматографией на  $Al_2O_3$  получают бензилдид (II). При нагревании I с водн. спиртом или безводн.  $RONH_2$  и далее водой получают II и  $(RO)_2POON$  (III). I с теплым абс. спиртом дает этилбензоат и соль  $RNH_2$  и III. Обсуждается механизм реакции. В. Гиляров 8108. О фосфорозотистых соединениях. Сообщение I.

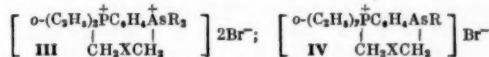
Изучение амидов фосфорной кислоты и тиофосфорной кислоты. Сообщение II. Амид пирофосфорной кислоты и амиды моноимидофосфорной кислоты и ди-

имидотрифосфорной кислоты. Гёринг, Ниден-у (Über Phosphor-Stickstoffverbindungen. I. Mitteilung. Zur Kenntnis der Amide der Phosphorsäure und der Thiophosphorsäure. II. Mitteilung: Das Amid der Diphosphorsäure und die Amide der Monosido-diphosphorsäure und der Diimido-triphosphorsäure. Goehring Margot, Niedeuzu Kurt), Chem. Ber., 1956, 89, № 7, 1768—1771; 1771—1774 (нем.)

Сообщение I. Реакцией  $RPOCl_2$  (I) или  $RPSCl_2$  с жидким  $NH_3$  получены амиды общей ф-лы  $RPO(NH_2)_2$  (II) и  $RPS(NH_2)_2$  (III). Синтез осуществляют в спец. приборе, позволяющем фильтровать осадок и промывать его  $NH_3$  для удаления  $NH_4Cl$  в замкнутой системе (метод А). Некоторые II и III экстрагируют далее  $CHCl_3$  (метод Б). Для II перечисляются R, метод синтеза, выход в %, т. пл. в °C:  $NH_2$ , A, 94,—;  $(CH_3)_2N$ , A, 87 (метод Б, 95), 119 (из ацетона);  $(C_2H_5)_2N$ , Б, 86, 81 (из  $CCl_4$ );  $NHC_4H_9$ , Б, 79, 110;  $C_2H_5O$ , A, 88 (метод Б, 93), 110 (из хлф.);  $C_6H_5O$ , Б, 96,—; для III:  $NH_2$ , Б, 96,—;  $(CH_3)_2N$ , A, 62, 107;  $(C_2H_5)_2N$ , Б, 93, 64 (из  $CCl_4$ );  $NHC_4H_9$ , Б, 90, 54 (из  $CCl_4$ );  $C_6H_5O$ , Б, 98, 119.  $(C_2H_5O)_2PO(NH_2)$  получен по методу Б, выход 91%.  $(C_6H_5O)_2PO(NH_2)$  получен по методу А, выход 90%.

Сообщение II. Реакцией  $Cl_2P(O)O(O)PCl_2$  (IV) с избытком жидкого  $NH_3$  получают  $(NH_2)_2P(O)O(O)P(NH_2)_2$  (V), который с  $HCl$  (газ) дает  $(NH_2)_2P(O)NHP(O)(NH_2)_2$  (VI) или  $(NH_2)_2P(O)NHP(O)(NH_2)_2NHP(O)(NH_2)_2$  (VII). В спец. приборе (см. сообщение I) к 150 мл жидкого  $NH_3$  при охлаждении добавляют 25 г IV, осадок промывают жидким  $NH_3$ , выход V 89%. При пропускании тока сухого  $HCl$  (газ) через суспензию 7 V в 300—350 мл абс. эфира (—15°, 3 часа, далее 3 часа без пропускания  $HCl$ ) получают VI, выход 89%, разлагается при 70° с выделением  $NH_3$ . V с  $HCl$  (газ) в эфире при 28—30° дает VII, выход 86%, разлагается при 75°, давая  $NH_3$ . V—VII при кипячении с конц. *p*-ром  $NaOH$  20—30 мин. выделяют  $NH_3$  (соответствует 15,6, 15,9 и 16,8% N). В. Гиляров 8109. Получение и реакции диалкил-(*o*-диалкилфосфинофенил)-арсинов. Джонс, Манн (The preparation and reactions of dialkyl-(*o*-dialkylphosphinophenyl)-arsines. Jones Emrys R. H., Mann Frederick G.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4472—4477 (англ.)

Получен новый тип дитретичных фосфинарсинов по схеме:  $o$ - $BrC_6H_4AsR_2$  (I)  $\rightarrow$   $o$ - $LiC_6H_4AsR_2$   $\rightarrow$   $o$ - $(C_2H_5)_2PC_6H_4AsR_2$  (II). Под влиянием алкилендибромидов II превращаются в производные четвертичных фосфоний-арсониевых бромидов (III). Изучено термич. разложение этих соединений, приводящее к (IV).



*o*-Бромфенилмышьяковая к-та обрабатывалась  $SO_2$  в конц.  $HCl$  (к-те), получен *o*-бромфенилдиалдарсин, выход 95%, т. кип. 110°/0,5 мм, т. пл. 62—64°. Последний при обработке  $CH_3MgI$  превращен в I ( $R = CH_3$ ), выход 76%, т. кип. 85—86°/0,8 мм, а при обработке  $C_2H_5MgBr$  получен I ( $R = C_2H_5$ ), выход 84%, т. кип. 109—110°/1 мм. Оба в-ва взаимодействуют с  $CH_3J$ , давая йодистые *o*-бромфенилдиалкилметиларсины, т. разл. 240°, т. пл. 114—115° (из сп.) соответственно. I ( $R = CH_3$ ) в *p*-ре петр. эфира добавлен к *p*-ру  $n$ - $C_4H_9Li$  в петр. эфире, смесь нагревалась 4 часа, охлаждали и обрабатывали  $(CH_3)_2AsJ$ , вновь нагревалась 1 час и разлагалась водой; получены фенилдиметиларсин, выход 5%, и *o*-фенил-*бис*-(диметиларсин), выход 50%. Оба в-ва с  $CH_3J$  превращаются соответственно в йодистый фенилтриметиларсоний, т. пл. 244—245°

(испр.; из сп.), и йодистый *o*-фенилендиметиларсинтриметиларсионий, т. пл. 220—222°. Из Li-производного I ( $R = CH_3$ ) при действии  $(C_2H_5)_2PCl$  получено небольшое кол-во фенилдиметиларсина и II ( $R = CH_3$ ), выход 49%, т. кип. 105—106°/0,6 мм; Р-йодметилат, т. пл. 162—163° (из сп.). Для получения II ( $R = C_2H_5$ ) р-р 109 г I ( $R = C_2H_5$ ) в 200 мл эфира добавлялся к 220 мл 1,8 н. р-ра  $C_4H_9Li$  в петр. эфире, после чего вводили  $(C_2H_5)_2PCl$ , выход 63%, т. кип. 136°/11 мм. Взаимодействие равных объемов  $CH_3I$  и II ( $R = C_2H_5$ ) при нагревании приводит к образованию As-P-ди-(йодметилата), т. пл. 165° (из сп.), из фильтрата после добавления эфира, выделен Р-йодметилат, т. пл. 148—149° (из воды). Смешивая р-р II ( $R = CH_3$ ) в горячем спирте с водн. р-ром  $PdBr_2$  (1 : 2), авторы выделили соединение, по-видимому, отвечающее ф-ле  $[(C_2H_5)_2PAs]_2Pd$  [ $PdBr_4$ ], которое после нагревания с 48%-ной HBr (3 часа) дает внутрикомплексное соединение II.  $PdBr_2$ , т. пл. 308° (разл.; из сп.). При соотношении II ( $R = CH_3$ ) и  $PdBr_2 = 1 : 1$  получено соединение  $2H \cdot PdBr_2 \cdot H_2O$ , т. пл. 266—267° (из сп.); дипикрат, т. пл. 236° (разл.; из водн. ацетона). Нагреванием II ( $R = CH_3$ ) с избытком  $BrCH_2CH_2Br$  (15 мин. при 90° и 2 часа при 120°) получен III ( $R = CH_3$ , X = простая связь), т. пл. 235—245° (из  $CH_3OH$ ); дипикрат, т. пл. 196—197° (из  $CH_3OH$ ). Таким же образом из II ( $R = C_2H_5$ ) получен III ( $R = C_2H_5$ , X =  $CH_2$ ), т. пл. 223° (из сп.); дипикрат, т. пл. 215° (разл.; из сп.-ацетона); из II ( $R = CH_3$  и  $R = C_2H_5$ ) и  $Br(CH_2)_3Br$  получены соответственно III ( $R = CH_3$ , X =  $CH_2$ ), т. пл. 245—257° (из  $CH_3OH$ -ацетона); дипикрат, т. пл. 201—202° (из ацетона-сп.), и III ( $R = C_2H_5$ , X =  $CH_2$ ), выход 50%, т. пл. 240° (из  $CH_3OH$ ). Р-ция между II и *o*-ксилендибромидом проводилась в р-ре  $CH_3OH$ , продукты: III ( $R = CH_3$ , X = *o*- $C_6H_4$ ), т. пл. 208—209° (из  $CH_3OH$ ); дипикрат, т. пл. 188° (из ацетона-сп.), и III ( $R = C_2H_5$ , X = *o*- $C_6H_4$ ), выход 48%, т. пл. 234° (из водн.  $CH_3OH$ ); дипикрат, т. пл. 208° (разл.; из водн.  $HCON(CH_3)_2$ ); моногидрат ди-(+)-камфаросульфата, т. пл. 252° (разл.; из сп.), ди-(+)-бромкамфаросульфат, т. пл. 253° (разл.; из  $CH_3OH$ ). Разделить на оптич. антиподы эти соединения не удалось. Нагревание III ( $R = C_2H_5$ , X = простая связь) (15 мин., 270°/15 мм) приводит к выделению  $C_2H_5Br$  и образованию IV ( $R = C_2H_5$ , X = простая связь), т. пл. 167—169° (из сп.-ацетона). Термич. разложение III ( $R = C_2H_5$ , X = *o*- $C_6H_4$ ) происходит аналогично, образуется IV ( $R = C_2H_5$ , X = *o*- $C_6H_4$ ), который не был выделен, а был идентифицирован в виде йодида IV, т. пл. 222—224° (из сп.). Р. Стерлин

**8110. Органические соединения сурьмы. I. Действие сурьмянистой кислоты на органические соединения, содержащие фенольные гидроксилы. Цзи Юй-ли, Ху Би, Чжу Дин-и (有機錳化合物. 1. 含有酚型羥基團的有機結構和亞錳酸的作用. 紀育澄, 胡曉, 朱定章), 藥學學報, Яосюэ сюэбао, Acta pharm. sinica, 1956, 4, № 1, 59—62 (кит.; рез. англ.)**

Действие рвотного камня на *n*-бутиловый эфир галловой к-ты дает *n*-бутилантимонилгаллат с выходом 75%, в то время как из сурьмянистой к-ты (I) и К-соли 1,2-диоксисбензол-3,5-дисульфокислоты (II) образуется К-соль антимонил-бис-1,2-диоксисбензол-3,5-дисульфокислоты (III). Из 35 г II получают 36 г III. Взаимодействие К-соли 1,2,3-триоксисбензол-4,5-(или 4,6)-дисульфокислоты и I дает в зависимости от конц-ии р-ра К-соль 1,2-антимонил-4, 2, 3-триоксисбензол-4,5-(или 4,6)-дисульфокислоты или же К-соль антимонил-бис-1,2,3-триоксисбензол-4,5- (или 4,6)-дисульфокислоты. Ф. Величко

**8111. Расщепление три-*n*-толилсурьмы и три-*α*-нафтилсурьмы хлорангидридами кислот и галогенными алкилами в присутствии хлористого алюминия. Ма-**

линовский М. С., Олифиренко С. П., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 5, 1402—1405

Описано расщепление  $(n-C_4H_9)_3Sb$  (I) в  $(1-C_{10}H_7)_3Sb$  (II) хлорангидридами к-т и галогенными алкилами в присутствии  $AlCl_3$  по схеме:  $Ar_3Sb + 3ClCOR \rightarrow 3ArCOR$  (III) +  $SbCl_3$  или  $Ar_3Sb + 3RBr \rightarrow 3ArR$  (IV) +  $SbBr_3$  с выходами 60—70%. Получены следующие III:  $Ar = n-C_4H_9$ ,  $R = CH_3$ ,  $C_2H_5$ , *изо*- $C_3H_7$  и  $Ar = 1-C_{10}H_7$ ,  $R = CH_3$ ,  $C_2H_5$ . Получены следующие IV:  $Ar = n-C_4H_9$ ,  $R = n-C_4H_9$ , *изо*- $C_4H_9$  и  $Ar = 1-C_{10}H_7$ ,  $R = n-C_4H_9$ . Предложен механизм р-ции, включающий промежуточное образование Al-органич. соединений. I получают из эквимольных кол-в  $SbCl_3$  и  $n-C_4H_9SbBr$  в среде абс. эфира с 2-кратным избытком Na, т. кип. 218—222°/3 мм, т. пл. 122°. III, IV ( $Ar = 1-C_{10}H_7$ ) получают из 0,014 г-моля II, 0,051 г-моля  $RCOCl$  или  $RCI$ , 0,043 г-моля  $AlCl_3$  и 100 г  $CS_2$ . III, IV ( $Ar = n-C_4H_9$ ) получают из 0,02 г-моля I, 0,06 г  $RCOCl$  или  $RCI$ , 0,06 г-моля  $AlCl_3$  и 100 г  $CS_2$ . С. Иоффе

**8112. Химический эффект трифторметильной группы. III. Синтез 2-амино-4,4,4-трифтормасляной кислоты. Вальборский, Бом (Chemical effects of the trifluoromethyl group: III. Synthesis of 2-amino-4,4,4-trifluorobutyric acid. Walborsky H. M., Baum M. E.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 5, 538—539 (англ.)**  
При аммонолизе  $CF_3CH_2CHBrCOOC_2H_5$  (I) получают  $CF_3CH(NH_2)CH_2COOH$  (II) (см. сообщение II, РЖХим, 1956, 29086) за счет отщепления HBr и последующего присоединения  $NH_3$ . При замене  $NH_3$  ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-9}$ ) на менее основной и более нуклеофильный реагент  $N_3H$  ( $K_a = 3,9 \cdot 10^{-10}$ ) из I получают  $CF_3CH_2CH(N_3)COOC_2H_5$  (III), который восстанавливают до  $CF_3CH_2CH(NH_2)COOC_2H_5$  (IV) и гидролизуют до  $CF_3CH_2CH(NH_2)COOH$  (V). I получают из  $CF_3CH_2CH_2COOH$  по известной методике (см. сообщение II), выход 43%, т. кип. 153—156°,  $n_D^{20}$  1,3960. Смесь 0,0845 моля I в 10 мл спирта и 0,118 моля  $NaN_3$  в 25 мл воды кипятит при перемешивании 24 часа. Перегоняют с паром и экстрагируют эфиром. Выход III 63%, т. кип. 74—75°/20 мм,  $n_D^{20}$  1,3935. 0,04 моля III в 10 мл спирта гидрируют над 0,5 г 5%-ного Pd/C в течение 8 час. при 3,85 ат. После фильтрования подкисляют р-ром 0,052 моля HCl в 40 мл  $CH_3OH$ . Выход хлоргидрата IV 96%, т. пл. 152—153° (из сп.-эф.). 0,038 моля хлоргидрата IV нагревают 3 мин. на водяной бане с 33,4 мл 3 н. NaOH. Подкисляют конц. HCl, упаривают в вакууме, добавляют 20 мл спирта, упаривают до 10 мл, фильтруют и добавляют к фильтрату пиридин. Выход V 63%, т. пл. 260—265° (разл.; из сп. и воды). Р-р 2,1 г  $CF_3CH=CHCOOC_2H_5$  в 3 мл жидкого  $NH_3$  нагревают при 100° в трубке 16 час. Выход II 39%, т. пл. 189—190° (из сп.). С. Иоффе

**8113. Синтез производных фенилтрифторметилового эфира. Ягупольский Л. М., Докл. АН СССР, 1955, 105, № 1, 100—102**

Впервые описаны следующие производные  $XC_6H_4OCF_3$  (I) (даны X, выход в %, т. кип. °C,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ ): 4-Cl, 80%, 141—142, 1,4359, 1,3679; 2-Cl, 40, 142—143, 1,4375, 1,369; 4-F, 58, 104—105, 1,3930, 1,323; 2,4-Cl<sub>2</sub>, 20, 170—172, 1,4615, 1,493; 4-CN, 20, 192—193°, —, —, 4-COF (II), 69, 161—163, полученные фторированием (с помощью  $SbF_5-SbCl_5$ ) соответствующих производных  $XC_6H_4OCCl_2$  (III). Для III (даны X, выход в %, т. кип. °C/мм): 4-Cl, 77, 119—120/5,  $n_D^{21}$  1,552,  $d_4^{21}$  1,5; 2-Cl, 69, 120—122/10,  $n_D^{20}$  1,5555,  $d_4^{20}$  1,5036; 4-F, 66, 90—92/10,  $n_D^{20}$  1,5190,  $d_4^{20}$  1,4707; 2,4-Cl<sub>2</sub>, 70, 125—127/10; 4-CN, 50, 140—141/5; 4-COCl, 83, 138—139; III получены хлорированием при 190—200° соответствующих замещ.

анизолов в присутствии  $\text{PCl}_5$ . При действии на II водн.  $\text{NH}_3$  образуется,  $4\text{-CF}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CONH}_2$  (IV), выход 89%, т. пл. 155—156°;  $4\text{-CF}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$  имеет т. пл. 150—151°; этиловый эфир, т. кип. 207—208°. Из IV по Гофману с 70%-ным выходом получен  $4\text{-NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCF}_3$  (V), т. кип. 73—75°/10 мм;  $4\text{-CH}_3\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCF}_3$  (VI) имеет т. пл. 114—115°. При обработке дигидрокси-ро, полученного из V,  $\text{H}_3\text{PO}_2$  образуется I (выход 58%, т. кип. 102°,  $n_D^{20}$  1,4050,  $d_4^{20}$  1,2263).  $\text{CF}_3\text{O}$ -группа индифферентна к действию водн. щелочей и к-т на холоду и при 100°.

Т. Толстая

**8114. Синтез и исследование фторорганических соединений. XVI. Получение фторированных пирбензаминов.** Ола, Павлат, Кун, Герр (Synthesis and investigation of fluorinated pyribenzamines. Olah G., Pavlath A., Kuhn I., Herr F.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, 8, № 1—3, 157—162 (англ.; рез. русс., нем.)

С целью изучения антигистаминовой активности (АА) синтезированы: N,N-диметил-N'-( $\alpha$ -пиридил)-N'-( $\alpha$ -фторбензил)-этилендиамин ( $\alpha$ -фторпирбензамин) (I) и  $m$ -фторпирбензамин (II). АА у II оказалась в 10—20 раз меньше, чем у  $\alpha$ -фторпирбензамин (III), а у I в 100—200 раз меньше, чем у III. I, II и III получают действием на  $\alpha$ -фторпирдин (IV)  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (V) с образованием N,N-диметил-N'-( $\alpha$ -пиридил)-этилендиамина (VI), который при р-ции с  $\alpha$ -,  $m$ - и  $p$ -фторбензилоброидом (VII, VIII, IX) дает соответственно I, II и III. Последний получают также при р-ции  $m$ -фторбензиламина (X) с IV с последующей обработкой полученного  $m$ -фторбензил- $\alpha$ -аминопиридина (XI)  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (XII). Синтез III можно осуществлять также действием XII на X и последующей р-цией N,N-диметил-N'-( $m$ -фторбензил)-этилендиамина (XIII) с IV. Смесь 0,1 моля V и 0,05 моля IV кипятят 12 час., после отделения фторгидрата V фильтрат разгоняют в вакууме, выход VI 42,6%, т. кип. 150—152°/25 мм. К нагретой до 105° суспензии 0,1 моля NaH в 30 мл толуола при перемешивании добавляют по каплям 0,1 моля VI, кипятят 2 часа, охлаждают до 50° и добавляют 0,09 моля VII. При охлаждении добавляют 10 мл воды, выход I 34,5%, т. кип. 165—175°/3 мм; хлоргидрат, т. пл. 198—200°. Аналогичным образом из VI и VIII получают II, выход 40%, т. кип. 148—155°/1 мм; хлоргидрат, т. пл. 145—147°, а из VI и IX получают III, выход 56,2%, т. кип. 145—153°/1 мм, т. пл. 53—54° (из гексана); хлоргидрат, т. пл. 169,5—170°, 0,1 моля X и 0,05 моля IV кипятят 8 час. Экстрагируют полученный XI 200 мл гексана, выход 83%, т. пл. 95°. К суспензии 0,05 моля NaH в 40 мл толуола добавляют по каплям 0,05 моля XI и кипятят 3 часа. Охлаждают до 50° и добавляют 5,4 г XII в 10 мл толуола. Кипятят 6 час., выход III 58,8%. Кипятят 2 часа смесь 0,1 моля хлоргидрата XII и 0,2 моля X в 200 мл толуола, затем встраивают с 60 мл 6 н. NaOH, выход XIII 32%, т. кип. 132—134°/12 мм. Смесь 0,1 моля XIII и 0,05 моля IV в 25 мл толуола кипятят 5 час. По охлаждению встряхивают с 30 мл 6 н. NaOH; выход III 61,5%. Сообщение XV см. РЖХим, 1956, 39629.

С. Иоффе

**8115. Получение некоторых фторфентиазинов.** Ро, Монтгомери, Ярналл, Хойл (The preparation of some fluorophenothiazines. Roe Arthur, Montgomery John A., Yarnall Willis A., Hoyle V. A., Jr.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 1, 28—31 (англ.)

В результате взаимодействия F-замещ. дифениламина (I) с S получены некоторые F-производные фентиазина. Метод получения I см. РЖХим, 1957, 4492. Из 1 г 4,4'-дифтор-дифениламина и 0,25 г S, в присутствии

$\text{I}_2$  (в трубке 25 мин., 190—200°), получен 3,7-дифторфентиазин, выход 39%, т. пл. 165—167° (из  $\text{CCl}_4$ ). Аналогичным образом из 3,4'-и 3,3'-дифтордифениламина получены 2,7-и 2,8-дифторфентиазины выход 16 и 50%, т. пл. 153—155° и 198° (разл.); оба из  $\text{CCl}_4$ ; из 2 г N-(3-фторфенил)-2-нафтиламина и 0,5 г S (т-ра 175—185°) получен 8-фтор-3,4-бензофентиазин, выход 44%, т. пл. 159—160° (из  $\text{CCl}_4$ ), указанная р-ция не может быть распространена на некоторые другие I. При взаимодействии 2,4,5-трифторнитробензола с  $\text{Na}_2\text{S}$  получен ди-(2-нитро-4,5-дифторфенил)-сульфид (II), выход 47,7%, т. пл. 109—111° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Кипячением 2 г II с 2,4 г порошка Fe и 2 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в 60%-ном спирте в течение 3 дней получен ди-(2-амино-4,5-дифторфенил)-сульфид (III), выход 56%, т. пл. 119—120°. Так же, из 0,09 моля 3-нитро-4-хлорбензотрифторида и 0,045 моля  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в 60 мл спирта получен ди-(2-нитро-4-триформетилфенил)-сульфид, выход 90%, т. пл. 142—143° (из 95%-ного сп.), восстановлением которого получен соответствующий амин (IV), выход 61%, т. пл. 89—90° (возогн.). III и IV при нагревании с  $\text{ZnCl}_2$  не образуют соответствующих производных фентиазина. Отмечена своеобразная подвижность атома F, находящегося в орто-положении к  $\text{NO}_2$ -группе в 2-бром-4,5-дифторнитробензоле (V) (в результате бромирования  $\alpha$ -дифторбензола получен 3,4-дифторбромбензол, выход 60%, т. кип. 150,5—151,5°,  $n_D^{20}$  1,5038, нитрованием которого смесью дымящей  $\text{HNO}_3$  и конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  получен V, выход 80%, т. кип. 72—74°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,5484). При взаимодействии V с  $\text{Na}_2\text{S}$ , вместо ожидавшегося II, получен ди-(2-фтор-4-нитро-5-бромфенил)-сульфид, выход 85%, т. пл. 143—144° (из сп.). Р. Стерлин

**8116. Подфторалкильные соединения кремния.**

Часть I. Реакция трихлорсилана с тетрафторэтиленом. Хасельдине, Марклоу (Polyfluoroalkyl compounds of silicon. Part I. Reaction of trichlorosilane with tetrafluoroethylene. Haszeldine R. N., Marklow R. J.), J. Chem. Soc., 1956, Apr., 962—970 (англ.)

Облучение УФ-светом с  $\lambda > 2200 \text{ \AA}$  смеси  $\text{Cl}_3\text{SiH}$  (I) с  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  (II) в течение 24 час. приводит к продуктам типа  $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{SiCl}_3$  (III). С увеличением молярного соотношения I : II от 1,5 до 5,0 выход III ( $x = 1$ ) растет с 34 до 61%, а кол-во высших III снижается. Из реакционной массы выделены следующие III (указаны  $x$  и т. кип. в °C/мм): 1, 84,5—85/760,  $n_D^{18}$  1,367; 2, 90/195; 3, 128/205. 10%-ный р-р NaOH (IV) гидролизует III ( $x = 1$ ) уже на холоду до  $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{F}$  (V) с т. кип. —20°; III ( $x = 2$ ) нацело гидролизует IV лишь в течение 4 час. при 100° с образованием  $\text{CH}_2\text{F}_2(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{F}_2$  (т. кип. 43°); III ( $x = 3$ ) гидролизует до  $\text{CH}_2\text{F}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{F}_2$  (т. кип. 87°) 7 час. нагреванием при 100°. При встряхивании эфирного р-ра III ( $x = 1$ ) с ледяной водой образуются неплавкие полисилоксаны  $(\text{CH}_2\text{F}_2\text{CF}_2\text{SiO}_{1,5})_m$  (VI). Взаимодействие III ( $x = 1$ ) с эквивалентным кол-вом абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$  при охлаждении получают  $\text{CH}_2\text{F}_2\text{CF}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  с выходом 74%, т. кип. 98°/100 мм, дающей при обработке водой VI. Действием хлора на III ( $x = 1$ ) при 150° в течение 15 час. был получен  $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{SiCl}_3$  (VII), выход 59%, т. кип. 102°. При 225° эта р-ция идет с образованием хлортрифторэтилена (VIII) и 1,2-дихлортрифторэтана. Пироллиз (15 час.) VII в никелевой трубке при 220° дает VIII с выходом 90%; при пироллизе III ( $x = 1$ ) получены трифторэтилен с выходом 34% и  $\text{HCl} = \text{CF}_2$  (IX) с выходом 49%. При действии HCl (газа) (205°, 15 час.) на III ( $x = 1$ ) образуются V и IX. Ввиду трудности анализа полученных соединений, авторы приводят подробное описание его хода.

Ф. Величко

**8117. Перегруппировка четвертичного аммониевого иона дициклопентадиенилжелеза под действием**



амида калия, сопровождающаяся орто-замещением. Хаузер, Линден (Ortho substitution type of rearrangement with quaternary ammonium ions of dicyclopentadienyliron by potassium amide. Hauser Charles R., Lindsay Jacques K.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 3, 382—383 (англ.)

Взаимодействием ферроцена с  $\text{HCHO}$  и  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  [а)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , б)  $\text{NaOH}$ ] (см. РЖХим, 1956, 28972) получен ферроценилметилдиметиламин (I), выход 51%, т. кип. 91—92°/0,45 мм; красный пикрат, т. пл. 162—163° (разл.). I действием  $\text{CH}_3\text{I}$  превращен в желтый йодметилат (II) (выход 95%, т. разл. 220°). При взаимодействии II с  $\text{NH}_4\text{K}$  в жидком  $\text{NH}_3$  (2 часа) в результате перегруппировки аммониевого иона, сопровождающейся орто-замещением, образуется (о-метилферроценил)-метилдиметиламин, выход 60%, т. кип. 101—103°/0,3 мм; желто-зеленый пикрат, т. пл. 179—180° (разл.). Описанная перегруппировка является первым примером нуклеофильного замещения ароматич. типа в ряду ферроцена. Н. Волькенау

**8118 К.** Синтетические методы органической химии. Ежегодный обзор. Том 10. Тейлхеймер (Synthetic methods of organic chemistry. An annual survey. Vol. 10. Theilheimer W. Basel, S. Karger, New York, 1956, XVI, 746 pp.) (англ.)

707 рефератов работ за 1953—1955 гг. Том снабжен сводным указателем тт. 6—10. Г. Владуц

**8119 К.** Изучение о-хинонов и фуксонов мезодифенил-антраценового ряда. Бурдон (Contribution à l'étude d'o-quinones et de fuchsones mésodiphénylanthracéniques. Thèse. Bourdon Jean. Chartres, impr. de Durand, 1955, 32 p., ill.) (франц.)

**8120 К.** Таблицы температур плавления органических соединений. Утермарк (Schmelzpunktabeln organischer Verbindungen. Utemark Walter. Berlin, Akad. Verl., 1955, XII, 571 S., 55.—DM) (нем.)

**8121 К.** Акридины. Ачесон (Acridines. Acheson Richard Morrin. New York—London, Interscience, 1956, xii, 409 pp., ill, 5 tables.) (англ.)

**8122 Д.** Алкилирование и ацилирование третичных виниловых аминов и другие сходные реакции. Террелл (The alkylation and acylation of tertiary vinyl amines and other related reactions. Terrell Ross Clark. Doct. diss., Columbia Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 7, 1176 (англ.)

**8123 Д.** Реакции этилениминов с кислотами. Шац (Reactions of ethylenimines with acids. Schatz Virginia Bogert. Doct. diss., Brown Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 8, 1315 (англ.)

**8124 Д.** Бимолекулярное восстановление пространственно затрудненных винилогов сложных эфиров. Хесс (Bimolecular reduction of hindered ester vinylogs. Hess Earl Hollinger. Doct. diss., Univ. Illinois, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 11, 2013 (англ.)

См. также РЖХим, 1956, 57985.

**8125 Д.** Пиролиз диващенных амидов. Нокка (Pyrolysis of disubstituted amides. Nock Carlo. Doct. diss., Univ. Syracuse, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 9, 1499 (англ.)

**8126 Д.** Термическая конденсация олефинов с формальдегидом. I. Синтез и полимеризация 1,2-диметилциклобутана. II. Вердол (I. The thermal olefin-formaldehyde condensation. II. The synthesis and polymerisation of 1,2-dimethylencyclobutane. Verdol Joseph Arthur. Doct. diss., Cornell Univ., 1955), Dissert. Abstrs., 1955, 15, № 6, 981 (англ.)

Исследовано взаимодействие изобутилена (I) и ме-

тилциклогексена (II) с параформальдегидом (III) в присутствии  $\text{CH}_3\text{COOH}$  или  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  при 190° и пиролиз полученных продуктов. Р-цией I с III получают ацетат 3-метил-3-бутенола-1 (IV), выход 50—60%, и диацетат 3-метилпентадианола-1,5 (V), выход 13%. Конденсацией IV с III при 165—170° получают V, выход 50—60%. Пиролизом IV получают изопрен, выход 73%; из V получают 2-винил-1,3-бутадиен и 2-(3-ацетоксиметил)-1,3-бутадиен. Каталитич. гидрированием из IV получают изоамилацетат, а из V — диацетат 3-метилпентадианола-1,5, который метанолизом превращают в 3-метилпентадиол-1,5, выход 85%. Р-ция II с III в тех же условиях приводит к образованию 2-ацетоксиметил-1-метилциклогексана (VI) и 3-ацетоксиметил-2-метилциклогексана (VII) в отношении 3 : 2, суммарный выход 54%. Строение VI и VII доказано гидрированием, пиролизом, озолизом, кинетич. анализом р-ции с надбензойной к-той и УФ-и ИК-спектрами. Предложен механизм р-ции, включающий промежуточное образование квази-шестичленного цикла и промежуточное образование четвертичного иона карбония. Для выяснения влияния *цис*-конфигурации в 1,4-линейных полимерах, полученных из 1,3-диенов, синтезирован 1,2-диметилциклобутан (VIII) и получен его растворимый каучукоподобный полимер с колич. выходом; 80% полимера имеет *цис*-строение. Термич. димеризацией аллена (IX) при 500—530° получают димер IX, выход 14%, содержащий 65—70% VIII. Р-цией димера IX с маленовым ангидридом получают диангидрид 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-октагидронафталин-2, 3, 6, 7-тетракарбоновой к-ты и ангидрид бификло-[4, 2, 0]-1-октен-3,4-дикарбоновой к-ты. Е. Кропгауз

**8127 Д.** Изучение реакций 1,1,3-трихлор-2-метилпропена-1 и родственных соединений с некоторыми ароматическими соединениями. Пледжер (Investigation of the reactions of 1,1,3-trichloro-2-methylpropene and related compounds with certain aromatics. Pledger Huey, Jr. Doct. diss., Kansas State College, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 8, 1313 (англ.)

**8128 Д.** Гидратация бутена-2 до бутанола-2 в паровой фазе, при высоком давлении. Дэйл (Vapor phase hydration of butene-2 to butanol-2 at high pressures. Dale Charles Bernart. Doct. diss., Univ. Michigan, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 8, 1362 (англ.)

**8129 Д.** Получение и изучение изотиоцианата карбодимида и эфиров изомочевины. Моосмюллер (Zur Darstellung und Kenntnis der Isothiocyanate Carbodimide und Isoharnstoffather. Moosmüller Friedrich. Diss., Naturwiss. F., München, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 13, 947 (нем.)

**8130 Д.** Реагент для оптического расщепления ароматических соединений на основе образования молекулярного комплекса. Лутц (A reagent for the optical resolution of aromatic compounds by means of molecular complex formation. Lutz Wilson Boyd. Doct. diss., Ohio State Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 11, 2016 (англ.)

Синтезирована 2-(изопропилиденаминоокс)-пропионовая к-та и при помощи ее оптич. антиподов расщеплены 2,4,5,7-тетранитрофлуоренон (I) 1-нафтил-*ор*-бутиловый эфир и др. Изучена способность I к комплексообразованию. Я. Комиссаров

**8131 Д.** Синтез и реакции производных циклопропанкарбоновой кислоты, замещенных в положении 2. Барнс (The synthesis and reactions of 2-substituted cyclopropanecarboxylic acid derivatives. Barnes Robert Keith. Doct. diss., Univ., Washington, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 11, 2009 (англ.)

**8132 Д.** Полихлорсоединения, родственные гексахлорциклопентадиену. Айдол (Polychloro compro-

- unds related to hexachlorocyclopentadiene. I d o l J a m e s D. Doct. diss., Purdue Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 12, 2412 (англ.)
- 8133 Д. Реакция 2-галогидзамещенных циклогексанкарбоновых кислот. Крейвен (Reactions of 2-halocyclohexanecarboxylic acids. Craven Robert L. e. Doct. diss., Univ. Michigan, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 8, 1310—1311 (англ.)
- 8134 Д. Исследование N-алкилированных производных 3-аминоциклогексена и некоторых родственных гетероциклических соединений. Боннелл (A study of N-alkylated cyclohexen-2-ylamines and some related heterocyclic derivatives. B o n n e l l J a m e s M o n r o e. Doct. diss., Univ., Florida, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 11, 2009 (англ.)
- 8135 Д. Амины, содержащие циклогептильные, 4-метилциклопентильные, циклооктильные, 2- и 4-пиридильные группы. Салае (Simple amines which contain cycloheptyl, 4-methylcycloheptyl, cyclooctyl, 2- and 4-pyridyl groups. S a l a s J u a n A z u a r a. Doct. diss. Univ. Michigan, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 9, 1501 (англ.)
- 8136 Д. Реакция *цис*- $\alpha$ -декалона и *транс*- $\alpha$ -декалона с диазометаном. Питер (The reaction of *cis*- $\alpha$ -decalone and *trans*- $\alpha$ -decalone with diazomethane. Peter Hugo Heinrich. Doct. diss. Washington. Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 5, 707—708 (англ.)
- 8137 Д. Изучение перегруппировки Фриса под влиянием хлористого алюминия и конденсации некоторых промежуточных соединений в присутствии серной кислоты. Овист (Studies of aluminum chloride catalyzed Fries rearrangements and sulfuric acid catalyzed condensations of certain aromatic compounds. O v i s t E l w i n B u r t o n W e b b. Doct. diss., Kansas State College, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 10, 1726—1727 (англ.)
- 8138 Д. Реакция *n*-кетола и малеинового ангидрида в присутствии хлористого алюминия. Коллинс (The reaction of *n*-xylene and maleic anhydride in the presence of aluminum chloride. C o l l i n s J o s e p h W i l f r e d. Doct. diss., Univ. Syracuse, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 9, 1496—1497 (англ.)
- 8139 Д. Изучение пинаколиновой перегруппировки: некоторые реакции бромидрина стибена. Гофман (Studies on the pinacol rearrangement: some reactions of the stilbene bromohydrins. H o f f m a n I I I T h e o d o r e P l u m m e r. Doct. diss. Rutgers Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 12, 2411 (англ.)
- 8140 Д. Спазмолитики. Основные эфиры замещенных  $\alpha$ -фенил- и  $\alpha$ -циклогексилпропионовых или уксусных кислот и замещенных малоновых кислот. Абседе (Antispasmodics: basic esters of substituted  $\alpha$ -phenyl- and  $\alpha$ -cyclohexylpropionic of acetic acids and of substituted malonic acids. A b s e d e J u a n i t o B e l t r a n. Doct. diss., Univ. Michigan, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 8, 1317—1318 (англ.)
- 8141 Д. Синтез и свойства некоторых гидроперексидов аракилов. Богс (Synthesis and properties of some aralkyl hydroperoxides. B o g g s A r l o D y e. Doct. diss., Ohio State Univ., 1954), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 6, 973—974 (англ.)
- 8142 Д. I. Синтез 2,2,4-триметил-4-фенилпентана и 2,2,4-триметил-4-циклогексилпентана. II. Исследование изомеризации углеводородов: A. Изомеризация метил- $C^{14}$ -циклогексана. Б.  $\gamma$ -излучение в качестве средства инициирующего изомеризацию метилциклопентана. В. Действие  $\gamma$ -излучения на способность  $Al_2O_3$ -катализатора вызывать изомеризацию. Мейерхольц (I. Synthesis of 2,2,4-trimethyl-4-phenylpentane and 2,2,4-trimethyl-4-cyclohexylpentane. Reactions of 2,2,4-trimethyl-4-phenylpentane II. Studies on the isomerization of hydrocarbons: A. isomerization of methyl- $C^{14}$ -cyclohexane. B. Gamma irradiation as a means of initiating the isomerization of methylcyclopentane. C. The effect of gamma radiation on the isomerizing properties of an alumina catalyst. M y e r h o l t z R a l p h W., Jr., Doct. diss., Northwestern Univ., 1955, Dissert. abstrs, 1955, 15, № 10, 1725—1726 (англ.)
- 8143 Д. Инданоны-1 из  $\alpha$ -бромкетонов. Лейер (1-indanones from  $\alpha$ -bromo ketones. L a y e r R o b e r t W e s l e y. Doct. diss., Univ. Cincinnati, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 11, 2014—2015 (англ.)
- Циклизацией  $C_6H_5COCRR'Br$  ( $R=H$  или алкил) действием  $AlCl_3$  в  $CS_2$  получены соответствующие инданоны-1. Обсуждается механизм р-ции с промежуточным образованием  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщ. кетонов. Я. Комиссаров
- 8144 Д.  $\beta$ -Диалкиламиноалкиловые эфиры пространственно затрудненных алкилзамещенных бензойных кислот. Линстромберг ( $\beta$ -dialkylaminoalkyl esters of sterically hindered alkyl substituted benzoic acids. L i n s t r o m b e r g W a l t e r W i l l i a m. Doct. diss., Univ. Missouri, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 11, 2015 (англ.)
- 8145 Д. Спазмолитики. Основные алкиловые эфиры  $\beta$ -замещенных  $\alpha$ -фенил- и  $\alpha$ -циклогексил- $\beta$ -оксипропионовых кислот. Кокс (Antispasmodics. Basic alkyl esters of  $\beta$ -substituted  $\alpha$ -phenyl- and  $\alpha$ -cyclohexyl- $\beta$ -hydroxypropionic acids. C o x R o b e r t H a m e s. Doct. diss., Univ. Illinois, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 5, 711—712 (англ.)
- 8146 Д. I. Получение и реакции некоторых  $\alpha$ -азидобинарилов. II. Новый способ получения алкилазидов. Клегг (I. The preparation and reaction of some  $\alpha$ -azidobinaryls. II. A new method for the preparation of alkyl azides. C l e g g J o h n M a r t i n. Doct. diss., Univ. Michigan, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 8, 1310 (англ.)
- На примерах изобутил- и гексагидробензилазидов разработан способ получения азидов действием  $HNO_2$  на соответствующие сепикарбазиды. В качестве характерных кристаллич. производных азидов рекомендуются продукты их присоединения к бициклопентадиену. Я. Комиссаров
- 8147 Д. Синтез и изучение свойств азокрасителей с полисульфонамидной азосоставляющей. Ромашкин и М. П. Автореф. дисс. канд. техн. н., Львовск. политехн. ин-т, Львов, 1956
- 8148 Д. Часть I. Приготовление и разложение азосоединений Часть II. Ионная полимеризация. Файнстон (Part I. The preparation and decomposition of azo compounds. Part II. Ionic polymerization. F i n e s t o n e A r n o l d B. Doct. diss., Polytechn. Inst., Brooklyn, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 12, 2409—2410 (англ.)
- 8149 Д. Синтез и расщепление 1,12-диметилбена-(с)-фенантрил-5-уксусной кислоты. Уайз (The synthesis and resolution of 1,12-dimethylbenzo (c) phenanthrene-5-acetic acid. W i s e R i c h a r d M e l v i n. Doct. diss., Ohio State Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 6, 982—983 (англ.)
- См. РЖХим, 1956, 54433.
- 8150 Д. Химия сультонов. I. Алкилирование сультонов по Фриделю—Крафту. II. Алкилирование металлорганическими и родственными им соединений сультонами. Хоргер (The chemistry of sultones. I. Friedel—Crafts alkylations by sultones. II. Alkylations of organometallic and related compounds by sultones. H o e r g e r F r e d D o n a l d. Doct. diss., Purdue Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 6, 975—976 (англ.)
- Полученные 5-членные сультоны (СТ) более реакционноспособны и менее стойки, чем 6-членные СТ. Из СТ

и избытка ароматич. углеводов в присутствии  $\text{AlCl}_3$  или  $\text{FeCl}_3$  синтезированы соответствующие аракил-сульфокислоты. СТ могут алкилировать нуклеофильные реагенты, напр.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  и в-ва типа  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ , Na-производные  $\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ . Я. Комиссаров

8151 Д. **I. Фуруксаны из метилкетонов. II. Восстановительная димеризация и полимеризация амидов и нитрилов ненасыщенных кислот. Бойарс** (I. Furoxans from methyl ketones. II. Reductive dimerization and polymerization of unsaturated amides and nitriles. Bojars Nikodems Elijs. Doct. diss., Univ. Illinois, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 5, 696—697 (англ.)

Исследовано превращение метиларилкетонов в диарилфуруксаны действием избытка  $\text{HNO}_3$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при 40—60° в присутствии катализатора  $\text{NaNO}_2$  и без него. Автор опровергает предложенный Александром (Alexander E. R. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 801) механизм нитрования с образованием  $\omega$ -нитроацетофенонов, как промежуточных продуктов, и предлагает дегидратационный механизм р-ции прямого окисления образующегося арилоксиминометилкетона  $\text{HNO}_3$  в окисл арионитрила и димеризации последней в диарилфуруксан. Изучено взаимодействие амидов N, N-диизопропилкетоновой и N, N-диизопропилакриловой к-т с  $\text{LiAlH}_4$  (I), приводящее к образованию димеров и полимеров, а также сополимеризация с 1-пентеном (II), акрилонитрилом (III) и стиролом. Установлено, что восстановительная полимеризация этилового эфира акриловой и метилового эфира метакриловой к-т, III, алифатич. гомологов III (метакрилонитрила, аллилацетата, нитрилов кетоновой и изокетоновой к-т) и нитрилом коричной к-ты инициируется I. II не сополимеризуется с амидами  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщ. к-т под действием I.

8152 Д. **Синтез фенилзамещенных 1,10-фенантролинов. Попытка получения некоторых 5-замещенных 1,10-фенантролинов. Сасин** (The synthesis of phenyl substituted 1,10-phenanthrolines. Attempts to prepare certain other 5-substituted 1,10-phenanthrolines. Sasin Richard. Doct. diss., Temple Univ., 1954), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 7, 1174—1175 (англ.)

8153 Д. **Производные параксантина и исследование реакций 1,3-диметил-5,6-диаминоурацила. Годт** (Derivatives of paraxanthine and a study of reactions of 1,3-dimethyl-5,6-diaminouracil. Godt Henry Charles, Jr. Doct. diss., Univ. Michigan, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 5, 712—713 (англ.)

С целью получения биологически активных соединений, алкилированием параксантина (I) синтезированы 13 3-замещ. I, причем попутно синтезированы 4-нитро-5-бензил-, 4-амино-5-бензил-, 4-нитро-5-изопропил- и 4-нитро-5- $\beta$ -хлорэтил-1-метилкарбамилмидазола, 1-метил-4-нитро-5-аминомидазол и 5-(1-метил-4-нитроимидазол)-малоновый эфир (II). При кислотном гидролизе II получен 1,5-диметил-4-нитроимидазол с 80%-ным выходом. Аминированы 5 8-хлоркофеинов; алкилированием и аминированием 8-хлорксантинов получены 11 3-алкил-8-хлорксантинов и 3-алкил-8-аминопараксантинов. Исходя из 1,3-диметил-5,6-диминоурацила получены некоторые близкие к теofilлину в-ва, включая 4,6-диметил-5,7-дикето-4,5,6,7-тетрагидро-1- $\nu$ -триазоло-(d)-пиримидин и его 1-(2 или 3)-ацетильные или бензильные производные, 4,6-диметил-5,7-дикетогексагидропиримидино-(4,4-с)-1,2,5-тиадиазол и 1,3-диметил-5,6-диаминоурацила в разб.  $\text{HCl}$  получена 1,1',3,3'-тетраметилгидридуравной к-та. Д. Витковский

8154 Д. **Синтез производных азациклогептана, сходных с анальгетиками пиперидинового ряда. Даймонд** (The synthesis of azacycloheptane derivatives related to piperidine analgetics. Diamond J. J. u. s. Doct. diss., Univ. Temple, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 9, 1497 (англ.)

8155 Д. **Получение и свойства 3-бензоат бензотиопина-3-диоксида. Лотспейч** (The preparation and properties of 3-benzothiepin-3-dioxide. Lotspeich Frederick Jackson. Doct. diss., Purdue Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 5, 703 (англ.)

8156 Д. **Образование железоорганических соединений. Гальстер** (Versuche zur Bildung eisenorganischer Verbindungen. Galster Helmuth. Diss., Phil F., Kiel, 1954), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 17, 1224 (нем.)

См. также раздел Промышленный органический синтез и рефераты: Общие методы 7592; 2398Бх. Соединения алифатич. 7282, 7910, 7914, 7916, 7920, 8353, 8592, 8858, 8880, 8890, 9698, 9905; алицикл. 8419, 8828, 8829, 8868, 8869; ароматич. 7905, 8579, 8592, 8875, 8880, 9310, 9535, 9541, 9542, 9546, 9654, 9660, 9662, 9664—9668, 9686, 10520; гетероцикл. 7911, 7922, 8593, 9536, 9640, 9663, 9669, 9670—9678, 9680, 9681, 9393—9695; элементо-органич. 7164, 8877, 8878, 8894, 9657; с мечеными атомами 7921, 8323.

## ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

Редакторы Л. Д. Бергельсон, М. М. Ботешник, А. Д. Кузнецов, В. В. Некрасов, И. В. Торгов, Л. М. Уткин, В. В. Шланов

8157. **Изучение дегидрогенизации  $\alpha$ - и  $\beta$ -кислоты в обычной и тяжелой воде. Николь, Жуайё, Валле** (Etude de la déshydrogénation des formes  $\alpha$  et  $\beta$  du xylone dans l'eau ordinaire et dans l'eau lourde. Nicolle Jacques, Joyeux Yvonne m-lle, Walle Josette m-lle, C. r. Acad. sci., 1955, 240, № 18, 1823—1825 (франц.)

Спектрофотометрически, по скорости восстановления ДПН определяли скорости дегидрогенизации  $\alpha$ -формы кислот (I), с одной стороны, и равновесной смеси (65%  $\beta$ -формы и 35%  $\alpha$ -формы), с другой; у равновесной смеси скорость дегидрогенизации оказалась больше. Спектр поглощения ДПН-Н в случае применения равновесной смеси в  $\text{H}_2\text{O}$  и в  $\text{D}_2\text{O}$  одинаков. Превращение  $\alpha$ -I в  $\beta$ -I замедляется в  $\text{D}_2\text{O}$  приблизительно в 4 раза. Приведены кривые изменения опич. плотности  $\alpha$ -I и  $\beta$ -I во времени. Райгородская

8158. **Сравнение свойств пентаацетатов и метил-1,2-ортоацетатов глюкозы и маннозы. Лемье, Брайе** (A comparison of the properties of pentaacetates and methyl 1,2-orthoacetates of glucose and mannose. Lemieux R. U., Brice Carol, Canad. J. Chem., 1955, 33, № 1, 109—119 (англ.)

Исследован конкурирующий с аномеризацией обмен между  $\text{SnCl}_4\text{OCOCH}_3$  (меченные  $\text{C}^{14}$  в карбоксиле) и  $\text{C}_{(1)}$ -ацетильной группой в пентаацетатах р-глюкозы (I) и р-маннозы (II) в присутствии  $\text{SnCl}_4$  при 40°. Найдено, что обмен протекает по простому экспоненциальному закону, характерному для р-ций простого изотопного обмена (Duffield, Calvin, J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 557). Относительные скорости обмена, характеризующие легкость разрыва связи между  $\text{C}_{(1)}$  и ацетильной группой, зависят от стереоконфигурации как  $\text{C}_{(1)}$  и  $\text{C}_{(2)}$ , так и всей молекулы и являются наибольшими для соединений с 1,2-трансконфигурацией.  $\alpha$ - и  $\beta$ -формы II, так же как ранее было найдено для I, при меркаптолизе образуют только 1,2-транс-1-тиоглюкозид, пиранозидная структура которого доказана



получением в результате его восстановительного обесцвечивания тетрацетата стирадита, полученного также из β-2-тиозил-D-фруктопиранозидов. Скорости меркаптолиза обеих форм II, в отличие от I резко не различаются. Повышение т-ры увеличивает кол-во побочных продуктов меркаптолиза. Поляриметрич. исследование скорости гидролиза соединений с 1,2-цис-конфигурацией — метил 1,2-ортоацетил-3,4,6-триацетил-β-D-глюкопиранозы (III) и аналогичного производного β-D-маннопиранозы (IV) показало, что III гидролизуете в 18 раз быстрее IV. Это явление, так же как и наблюдаемая в случае 1,2-цис-конфигурации большая скорость меркаптолиза β-формы I по сравнению с α-формой II, может быть объяснено большей устойчивостью, в случае производных глюкозы, 1,2-циклич. карбониевого иона, являющегося промежуточным продуктом при обеих р-циях. В случае соединения с 1,2-цис-конфигурацией наблюдаемая большая реакционная способность (в отношении изотопного обмена и меркаптолиза) β-формы II по сравнению с α-формой I может быть объяснена ослаблением связи C<sub>1</sub> с ацетильной группой вследствие наличия в β-II четырех ацетильных групп с одной стороны плоскости пиранового кольца. Смесь SnCl<sub>4</sub>·OCCOCH<sub>3</sub> и SnCl<sub>4</sub> получали кипячением 12,6 ммоль SnCl<sub>4</sub> в 50 мл CHCl<sub>3</sub> с 6,25 ммоль CH<sub>3</sub>COOAg (C<sub>14</sub> в карбосиле, 163 000 имп/мин.). Обмен с эквивалентными кол-вами I и II проводили в 0,05 M р-ре в CHCl<sub>3</sub>, выделенный продукт превращали в BaCO<sub>3</sub>. Меркаптолиз проводился по ранее описанной методике (Canad. J. Chem., 1951, 29, 1079). Из I с тетраацетил-β-D-глюкопиранозилхлоридом и 1,5 г Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в 50 мл сухого CH<sub>3</sub>OH получили сироп, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +65° (с 0,9; CHCl<sub>3</sub>), соответствующий по анализу метил 1,2-ортоацетил-3,4,6-триацетил-α-D-глюкопиранозе.

**И. Липанский 8159.** Реакция фруктозы с изопропиламином и циклогексаламином. Карсон (The reaction of fructose with isopropylamine and cyclohexylamine. Carson J. F., J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 7, 1881—1884 (англ.))

Конденсацией D-фруктозы (I) с безвод. изопропиламином (II) получена кристаллич. 2-изопропиламино-2-дезоксальдогексоза (III); при взаимодействии I с безвод. циклогексаламином (IV) образуются кристаллич. 2-циклогексиламино-2-дезоксальдогексоза (V) и 2-циклогексиламино-2-дезоксальдогексозилциклогексаламин (VI). Конфигурация C<sub>2</sub> у этих соединений неизвестна и они могут быть производными как глюкозы, так и маннозы; значительное правое вращение их и мутаротация в левом направлении указывают на α-конфигурацию C<sub>1</sub>. Р-р 25 г I в 70 г II оставляют 2 дня (0°) и 5 дней (~20°), затем выпаривают в вакууме до сиропа и прибавляют 75 мл абс. спирта (0°, 7 дней); выход III 14,5% C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N; т. разл. 156—157° (из сп.); [α]<sub>D</sub><sup>26,5</sup> +147° → +121° (ширидин; постоянное через 24 часа); [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +103,7° (21 мин.) → +98,7° (с 2; 0,1 н. HCl; постоянное через 2 часа); хлоридат III C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N·HCl, т. разл. 185—186° (из CH<sub>3</sub>OH—ацетона, —20°), [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +100° → +84,7° (с 1,2; вода; постоянное через 2 часа). Даны кривые мутаротации. 25 г безвод. I растворяют в 60 г IV; через 48 час. (0°) сгущают в вакууме до сиропа и прибавляют 125 мл CH<sub>3</sub>OH (0°, 5 дней); V отделяют от VI, пользуясь различной растворимостью в спирте и ацетоне; выход V 12%, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N, т. разл. 157—158° (из CH<sub>3</sub>OH). [α]<sub>D</sub><sup>26</sup> +132,7° → +106,5° (с 0,75; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N; постоянное через 31 час; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +100° → +82,2° (с 1,5, 0,1 н. HCl; постоянное через 2,5 час.); хлоридат V, т. разл. 180—190° (из CH<sub>3</sub>OH, —20°); [α]<sub>D</sub><sup>26</sup> +87,8° → +71,7° (с 1,65, вода; постоянное через 2,5 часа). Выход VI 12%; C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>; т. разл. 116—117°, [α]<sub>D</sub><sup>24</sup> +117° → 73,4° (с 0,86; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N; постоянное через 12 час.);

[α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +64,2° (10 мин.) → +62,8° (с 1,25, 0,1 н. HCl; постоянное через 1,5 часа). Действием IV на V (25°, 3 дня) получают VI. При длительном кипячении V с р-ром C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHNH<sub>2</sub>·HCl, CH<sub>3</sub>COONa и NaHSO<sub>4</sub> получен фенилглюкозид с выходом 10%. Р. Шерешевская

**8160.** Реакция Ag-соли пентаацетил-D-глюконовой кислоты с бромом. Райс, Джонсон (Reaction of silver penta-O-acetyl-D-glucuronate with bromine. Rice F. A. H., Johnson Arthur Russell, J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 2, 428—430 (англ.))

При действии Br<sub>2</sub> на Ag-соль пентаацетил-D-глюконовой к-ты (I) в CCl<sub>4</sub> (~20°, 2 часа, затем 80°, 4 часа) отщепляется CO<sub>2</sub> и образуется альдегидо-1-бромпентаацетил-D-арабиноза (II). Следы влаги тормозят р-цию. I получена из соответствующей к-ты и Ag<sub>2</sub>O в ацетоне. II, сироп, [α]<sub>D</sub><sup>21</sup> +21° (с 5; хлф.); при действии Ag-ацетата в толуоле (кипение 5 мин.) образуется гексаацетат альдегидо-D-арабинозы. Восстановлением LiAlH<sub>4</sub> II превращена в арабит.

**А. Лютенберг 8161.** Олигосахариды, полученные из геммиллюлозы волокон кукурузы при частичном гидролизе кислотой. Унслер, Корбетт (Oligosaccharides from partial acid hydrolysis of corn fiber hemicellulose. Whistler Roy L., Corbett W. M., J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 23, 6328—6330 (англ.))

Геммиллюлоза (I), [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> —92,2° (с 1,03; вода), выделенная экстракцией известковой водой остатков оболочек кукурузы, при полном гидролизе 1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> дает β-L-арабинозу (II), ксилозу (III), галактозу (IV) и уроновые к-ты. Продукты частичного гидролиза I (35°, 24 часа) хроматографированы на С/целите; вымыванием водой, 5%- и 15%-ным спиртом, с последующим разделением на целлюлозе (из насыщ. водой n-бутанола) получены: II (выход 11%), III, IV, 3-α-D-ксилопиранозил-L-арабиноза (V), т. пл. 117,5—119° (из водн. сп.), [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +166 → 181,8° (с 0,82; вода), и L-галактопиранозил-(1 → 4)-D-ксилопиранозид (1 → 2)-L-арабиноза (VI), т. пл. 217—219° (из водн. сп.), [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> —55° → —61° (с 1,0; вода). Строение V и VI доказано гидролизом, окислением и метилированием. При хроматографии на бумаге найдено: R (по сравнению с R для β-D-I → 4-ксилобиозы): р-ритель n-бутанол-пиридин-вода (6:4:3) — V 1,08, VI 0,72; р-ритель этилацетат-HCOOH-CH<sub>3</sub>COOH-вода (18:1:3:4) — V 1,21; р-ритель этилацетат-пиридин-вода (10:4:3) — V 1,07, VI 0,64. Образование V и VI происходит, вероятно, за счет гидролиза основных цепей I. Сочетание сахаров, обнаруженное в VI, впервые найдено в природном в-ве.

**А. Лютенберг 8162.** Исследования полифруктозанов. XXXIX. О дифруктозе из инулина. Шлубах, Шеффлер (Untersuchungen über Polyfructosane XXXIX: Über eine Difructose aus Inulin. Schlubach H. N., Scheffler A., Liebigs Ann. Chem., 1954, № 3, 192—194 (нем.))

Восстанавливающая дифруктоза (I), названная инулобиозой (РЖХим, 1954, 35913), получена с выходом 3,4% частичным гидролизом инулина (30 г), 0,01 п. HCl (300 мл) при нагревании (70°, 30 мин.); после нейтринг гидролизат пропускают дважды через колонку (150 г угля и 150 г целита), элюируют водой (фруктозу), затем 5%-ным спиртом I. Число восстановления I по Бертрану составляет 57% от глюкозы и 97% от мальтозы. Мутаротация отсутствует. Полупериод кислотного гидролиза при нормальных условиях 62 мин. При гидролизе обнаружена только фруктоза. Время расщепления инвертином 32 мин. Для I данные авторов и предыдущие соответственно: R<sub>f</sub> равны; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —72,4° (с 2,75; вода) и —32,5° (с 2,6; вода); ацетильное производное (выход в настоящей работе 86%); [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —14,2°

(с 1,6; хлф.) и —6,5° (с 1,5; хлф.). Разница объясняется меньшей чистотой ранее полученного препарата. При пропускании гидролизата октаметилового эфира (полученного из ацетильного производного) через колонку с силикагелем получены 1,3,4,6-тетраметилфруктоза (II) и 3,4,6-триметилфруктоза (1 : 0,93). Избыток II объясняется возможным частичным расщеплением дисахарида при метилировании. Для I, таким образом, подтверждена структура 1-( $\beta$ -D-фруктофуранозил)-D-фруктозы. В. Зеленкова

**8163. Гликозиды растений семейства поричниковых с Канарских островов. I. «*Digitalis canariensis*» L. Goncalves, Calero (Glucosidos de las escrophulariaceas Canarias. I. «*Digitalis canariensis*» L. González A. G., Calero R.), An. Real Soc. española, fis. y quim., 1955, B51, № 4, 283—290 (исп.; рез. англ.)**

Из листьев *Digitalis canariensis* выделен гликозид предположительной ф-лы  $C_{35}H_{52}O_{12}$ , названный канариен-гликозид A (I), и полученное его пентаацетильное производное. При гидролизе I получено в-во предположительной ф-лы  $C_{23}H_{30}O_8$ , названное ангидроканариен-генином (II). Свежие листья июньского сбора измельчены с  $(NH_4)_2SO_4$  в соотношении 10 : 9, паста высушена на воздухе и 1800 г порошка извлечены (4 суток) 2800 мл, этилацетата; экстракт выпарен в вакууме (25°), остаток отмыт эфиром от хлорофилла и технич. продукт (15,6 г) растворен в 750 мл  $CH_3OH$ ; к р-ру прибавлена взвесь 32 г  $Pb(OH)_2$  в 750 мл воды, через 20 час. осадок отделен, р-р извлечен этилацетатом, из экстракта получено 2,5 г I с 1,5  $H_2O$  (Ia), т. пл. 241—242° (из  $CH_3OH$  или разб.  $CH_3OH$ ). Гидролизом I (48—50°, 7 час., 1,25%-ный водно-спирт. р-р  $H_2SO_4$ ) получен II, т. пл. 207—208° (из ацетона). При обработке технич. I через 24 часа после выделения его из листьев смесью  $CHCl_3$ ,  $CH_3OH$  и воды (10 : 2 : 10) из спирто-водн. слоя получен I с 2  $H_2O$  (Ib), т. пл. 253—257°, из нерастворившейся части I с 0,5  $H_2O$  (Ib), т. пл. 254—257°; гидролиз Ib и Ib привел к II. Из листьев январского сбора I выделен с значительно меньшим выходом, т. пл. 257—258° (из 50%-ного сп.); т. разл. 258—260°,  $[\alpha]_D^{20} = -68^\circ$  (с 3,76; пиридин),  $[\alpha]_D^{20} = -52,5^\circ$  (с 2,13; диоксан). Ацетилированием 2 г Ia 10 мл  $(CH_3CO)_2O$  в 10 мл пиридина (25—28°, 48 час.) получен пентаацетат I, т. пл. 180—185°. I восстанавливает реактив Фелинга после гидролиза к-той, с реактивом Лёгала дает красное окрашивание, при р-ции Келлера—Килиана слой  $CH_3COOH$  интенсивно-синий, переходящий в темно-зеленый. слой  $H_2SO_4$  красный. Л. Песин

**8164. Метилирование галактозидов сахарозы, выделенных из корней *Verbascum Thapsiforme*. Определение их строения. Викстрём, Куртуа, Ледизе (Étude de la méthylation des galactosides du saccharose isolés des racines du bouillon-blanc. Détermination de leur structure. Wickström Alf., Courtois Jean-Émile, Le Dietzel Paul), Bul. Soc. chim. France, 1956, № 5, 827—830 (франц.)**

Проведено метилирование и гидролиз смеси галактозидов сахарозы (ГС) из корней *Verbascum Thapsiforme*; выделены хроматографированием и идентифицированы: 2,3,4,6-тетраметил-D-галактопираноза, 2,3,4-триметил-D-галактоза, 2,3,4-триметил-D-глюкоза и 1,3,4,6-тетраметил-D-фруктофураноза. Подтверждается предположенное ранее (РЖХимБх, 1956, 20761) строение ГС как  $\alpha$ -D-галактопиранозил-6-( $\alpha$ -D-галактопиранозил-6)- $\alpha$ -D-глюкопиранозил-2- $\beta$ -D-фруктофуранозид, где  $n = 1, 2, 3, 4$  или 5. И. Матвеева

**8165. Противотуберкулезные вещества. XIII. Новые полимерные вещества — производные оксиполисахаридов. Барри, МакКормик, Митчелл**

(Antitubercular substances. XIII. New polymeric agents derived from oxypolysaccharides. Barry Vincent C., McCormick Joan E., Mitchell P. W. D.), Proc. Roy. Irish Acad., 1954, B57, № 4, 47—53 (англ.)

Получены новые продукты конденсации (см. сообщение XII, РЖХим, 1956, 43192), окисленных  $NaJO_4$  крахмала (OK), альгиновой к-ты (OAK), амилопектина (OA), инулина (OI) с тиосемикарбазидом (I), гидразидом изоникотиновой к-ты (II), тиосемикарбазидом *n*-аминобензальдегида (III) и эквимолярной смесью II и III. К р-ру 2,4 г III в 750 мл воды + 10,5 мл лед.  $CH_3COOH$ , (35°) приливают 60 мл 2%-ного р-ра OK, осаждают «констарч» (VI), выход 1,6 г, нерастворим в разб.  $CH_3COOH$ , набухает и медленно растворяется в разб. р-рах  $NH_3$ . Аналогично, из 2,88 г III + 2 г II и 240 мл 2%-ного р-ра OK получают «хинконстарч» (V), выход 6,4 г. Из 8,2 г III в 600 мл воды + 20 мл лед.  $CH_3COOH$  + 50 мл спирта и р-ра 5 г OI в 500 мл воды образуется «конулин», выход 7,0 г. Из 2,8 г OAK в 140 мл воды и р-ра 30,0 г III в 750 мл воды — «кональг» (VII), выход 2,5 г; из 0,56 г I в 50 мл воды + 1 мл 10%-ной  $CH_3COOH$  и р-ра 0,42 г OA в 25 мл воды выход полимера (V) 0,61 г. Приведены кривые и данные УФ-спектров IV, V, продукта из OK II + OK («хинстарч» (VII)) и смесей их. IV, V и VII обнаруживают высокую активность при эксперим. туберкулезных инфекциях у мышей; некоторой активностью обладает также и VI.

Л. Фельдштейн

**8166. К вопросу о реверсии при кислотном гидролизе инулина. Мюллер, Тейфель (Zur Frage der Reversion bei der Säurehydrolyse von Inulin. Müller K., Täfelfel K.), Pharmazie, 1954, 9, № 6, 489—500 (нем.)**

При кислотном гидролизе инулина (I) фруктоза (II) получается с выходом, не превышающим 90%. Возможно, что р-ция не доходит до конца вследствие реверсии, при которой из II образуются дифруктозодиагидриды (Wolffm и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 3553). На хроматограммах на бумаге с р-рителем  $C_4H_9OH$ :  $CH_3COOH$  : вода (4 : 1 : 5) и проявителем резорцин- $CCl_3COOH$  ни в 1—2%-ных р-рах II (3%-ная  $HCl$ , 70°, 10 мин.), ни в гидролизатах I эти продукты реверсии не были обнаружены. Они обнаруживаются в кон-циях II от 20% и выше. Напротив, хроматограммы полностью гидролизированных р-ров I показывают наличие олигосахаридов, содержащего II, в месте нанесения капли. Очевидно, это в-во не является обычным продуктом реверсии II. С. Болотников

**8167. Изучение R-гомокафенилона I. R-гомокафенилон. Мацубара, Морита. II. Восстановление R-гомокафенилона и действие реагента Гриньяра на R-гомокафенилон. Мацубара, Вакабаяси (R-ホモカンフェニロンに関する研究・第2報. R-ホモカンフェニロンについて. 松原義治, 森田修第2報. R-ホモカンフェニロンの還元ならびにグリニヤール試薬の作用・松原義治, 若林昭二), 日本化学雑誌, Нихон кагаку дзасси; J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 10, 1104—1104, 1104—1106 (япон.)**

Сообщение I. Сравнением физ. свойства образцов R-гомокафенилона (I), полученных: 1) сплавлением L-кафена (II) со щелочами; 2) окислением дикафенилового эфира хромовой к-той; 3) окислением II с  $Pb(CO_3COO)_4$  (III); 4) окислением DL-кафена посредством III, а также сравнением физ. свойств семикарбазонов (CK), оксимов (O) и монобромпроизводных (BII) 4 образцов I с литературными данными, подтверждено существование двух I (Ia и Ib). Ia образуется по методу (I), т. кип. 92—93°/10 мм, т. пл. 40—40,5°,  $n_D^{20}$  1,4810,  $d_4^{20}$  0,9747,  $[\alpha]_D^{20} = -34,58^\circ$ ; CK, т. пл. 223°;

0, т. пл. 99,7—100°; БП, т. пл. 112,5—113,5°. **16** образуется по методам (2), (3) и (4), т. кип. 93°/10 мм, т. пл. 30—37,5°,  $n_D^{20}$  1,4809,  $d_4^{20}$  0,9728,  $[\alpha]_D^{20} + 14,67^\circ$ ; СК, т. пл. 223°; О, т. пл. 76,5—77°; БП; т. пл. 70—70,5°. Изомерия **1a** и **16** обусловлена различным положением СО-групп, однако их точное положение остается пока неясным.

**Сообщение II.** С целью дальнейшей характеристики двух изомерных R-гомокамфенилов (**1a** и **16**) проведена р-ция между **1a** и **16** и  $\text{CH}_3\text{MgI}$  (кипение в эфире 4 часа). **1a** вступает в р-цию труднее, чем **16**: из 5 г **1a** получают 1,6 г метил-R-гомокамфенилола, т. кип. 82—83,5°/8 мм,  $n_D^{20}$  1,4862,  $d_4^{20}$  0,9651, т. пл. 35—36°,  $[\alpha]_D^{20} + 12,9^\circ$  (с 5, безводн. сп.); фенилуретан — масло; из 5 г **16** получают 5,2 г метил-R-гомокамфенилола, т. кип. 93—94,5°/8 мм, т. пл. 58—60°,  $n_D^{20}$  1,4991,  $d_4^{25}$  0,9780,  $[\alpha]_D^{20} - 18,62^\circ$  (с 5; безводн. сп.); фенилуретан, т. пл. 154—155,5°. **1a** не реагирует с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgI}$ . Из 6 г **16** и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgI}$  (кипение в эфире 2 часа) получают 2,8 г фенил-R-гомокамфенилола, т. кип. 125°/1 мм, т. пл. 61,5—63,5°;  $n_D^{20}$  1,5610,  $d_4^{25}$  1,0596,  $[\alpha]_D^{20} + 32,29^\circ$  (с 5,1; безводн. сп.); фенилуретан, т. пл. 143—144,5° (из сп.). Восстановление 5 г **1a** на в спирте приводит к 4,2 г R-гомокамфенилола, т. пл. 85—86°,  $[\alpha]_D^{20} + 33,35^\circ$  (с 3,2; безводн. сп.); кислый фталат, т. пл. 169—169,5°; Ag-соль кислого фталата, т. пл. 239—240°; n-нитробензоат, т. пл. 103—104°; ацетат, т. кип. 105—107°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4755,  $d_4^{25}$  0,9949,  $[\alpha]_D^{20} - 30,37^\circ$  (с 4,2; безводн. сп.). Из 5 г **16** получают 4,5 г R-гомокамфенилола, т. пл. 80,5—81,5°;  $[\alpha]_D^{20} + 12,76^\circ$  (с 2,6; безводн. сп.); кислый фталат, т. пл. 135,5—136°; Ag-соль кислого фталата, т. пл. 202—203°; n-нитробензоат, т. пл. 105,5—106°; ацетат, т. кип. 106—107°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4759,  $d_4^{25}$  0,9952,  $[\alpha]_D^{20} + 12,69^\circ$  (с 8,1; безводн. сп.).

Л. Яновская

**8168. Действие тетраацетата свинца на терпены.**  
**III. Действие тетраацетата свинца на  $\beta$ -пинен (I).**  
**Мацубара** (テルペンに對する四酢酸鉛の作用・第3報.  $\beta$ -ピネンに對する作用. その1. 松原義治) • 日本化学雑誌, Нихон катанку дааси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 8, 809—812 (япон.)

150 г пинена с  $\text{Pb}(\text{OAc})_2$  при 60° дают 207 г продукта, из которого фракционированием получают 8,6% терпена, 30,5% ацетата первичного спирта и 55,8% диацетата гликоля (I). Из I дальнейшим фракционированием выделяют 8 г диацетата  $\Delta^8(9)$ -n-ментендиола-1,7, т. кип. 129—131°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,5036,  $d_4^{25}$  1,0471; 5,8 г диацетата ниниллидрата, ~ 26 г диацетата норпиненгликоля и 3,2 г  $\Delta^1$ -n-ментендиола-8,9. **Сообщение II.** см. РЖХим, 1956, 54556.

Chem. Abstr., 1955, 10234 Koji Nakanishi

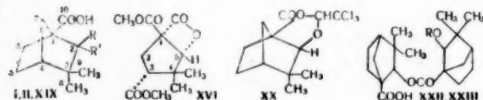
**8169. Об эндо-экзо-изомерии камфеноловых кислот.**  
**Куусинен** (Über die Endo-Exo-Isomerie der Camphenolsäuren. Kuusinen T.), Suomalais. tiedeakat. toimituks., 1956, Sar., A—II, № 69, 55 S. ill.) (нем.)

Установлено, что нижеплавящаяся камфеноловая к-та **A** (I) (см. Aschan O., Liebig Ann. Chem., 1914, 410, 250) представляет собой эндо-изомер, а вышеплавящаяся камфеноловая к-та **B** (Kuusinen T., Suomen Kemistilehti, 1952, B25, 15) является экзо-камфеноловой к-той (II). Конфигурация I и II доказана их восстановление посредством  $\text{LiAlH}_4$  в стереоизомерные 10-оксифенхолы **A** (III) и **B** (IV), превращенные через соответствующие 10-моногосилаты (V) и (VI) в  $\alpha$ -фенхол (VII) и  $\beta$ -фенхол (VIII). Метилловый эфир ацетата I (IX) при окислении  $\text{CrO}_3$  дает метилловый эфир 5- или 6-кето-

ацетилкамфеноловой к-ты **A** (X), окисляющийся под влиянием  $\text{SeO}_2$  до метилового эфира 5,6-дикетоацетилкамфеноловой к-ты **A** (XI), дальнейшее окисление которого с  $\text{H}_2\text{O}_2$  приводит к ангидриду (XII) 1-метилового эфира ацетата (XIII) 4,4-диметил-5-оксидиклопентантрикарбонной-1,1,3 к-ты (XIV). При обработке XIII  $\text{CH}_3\text{ONa}$  образуется 1,3-диметилловый эфир XIV (XV), который при действии  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  превращается в  $\beta$ -лактон XIV (XVI) и 1,3-диметилловый эфир XIV (XVII). При нагревании XVI декарбоксилируется с образованием диметилового эфира (XVIII) 4,4-диметил- $\Delta^{1(5)}$ -циклопентендикарбонной-1,3 к-ты (XVIIIa), полученной также при гидролизе XVI или XVII. Образование XVI является дополнительным доказательством эндо-конфигурации I. При окислении посредством конц.  $\text{HNO}_3$  в присутствии гидразингидрата II превращается в нитрат II, в то время как I дает смесь нитрата I с камфеноновой к-той (XIX). В тех же условиях, но в отсутствие гидразингидрата как I, так и II превращаются в XIX. При длительном действии смеси  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и воды.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  I, II, III и IV не перегруппировываются. II обладает большей способностью к образованию комплексов, чем I, что подтверждается сравнительным изучением ИК-спектров и влияния борной к-ты на электропроводность I и II. При действии  $\text{CCl}_3\text{CHO}$  II дает циклич. хлорамид (XX), в то время как I превращается в  $\beta$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -трихлор- $\alpha$ -оксиметилловый эфир I (XXI). Попытки осуществить лактонизацию I и II нагреванием их в вакууме или действием  $\text{H}_2\text{SO}_4$  были безуспешны. При нагревании с 60%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  II дает эфир (XXII), а при действии на II  $\text{CH}_3\text{COCl}$  образуется ацетат XXII (XXIII). При ацелировании II  $\text{CH}_3\text{COCl}$ -пиридином на холоду или кипячением  $\text{CH}_3\text{COCl}$  наряду с ацетатом II выделяет ангидрид ацетата II (XXIV). Аналогичный результат получают при обработке Na-солей I и II  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ; I и II выгоднее всего получить гидрированием Na- или K-соли XIX со скелетным Ni. К смеси 100 г камфена, 20 г  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 60 г КОН и 2 л воды добавляют теплый р-р 128 г  $\text{KMnO}_4$  в 2 л воды (порциями по 0,5 л через 30 мин.), и затем постепенно такой же р-р, так чтобы т-ра реакционной смеси не превышала 34°. Всего добавляют 512 г  $\text{KMnO}_4$ , перемешивают 12 час. при 20° и после обработки получают камфеновую к-ту (XXV), выход 41—46% неочищ. I, т. пл. 136—137° (из 8%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), которую по ранее описанному методу (Aschan O., Liebig Ann. Chem., 1911, 383, 65) превращают в XIX, выход 80—93,5%, т. пл. 135—136° (из бал.-петр. эф.); этиловый эфир XIX (XIXa) (спирт, конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , кипение несколько часов с отгонкой спирта), т. кип. 138,5—139,5°/12,5 мм. К р-ру 40 г XIX в небольшом кол-ве абс. спирта добавляют 52 г Na и затем абс. спирт до растворения Na, фильтруют, фильтрат упаривают, объединяют с осадком, подкисляют, экстрагируют эфиром, эфир удаляют, остаток подщелачивают р-ром  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , отфильтрованную Na-соль подкисляют и выделяют I, т. пл. 99—100° (из воды, содержащей немного  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); к фильтрату от Na-соли I добавляют соду, фильтруют (осадок содержит соду + Na-соль XXV), фильтрат подкисляют и эфиром извлекают II, т. пл. 129—130,5° (из воды). При попытке гидрирования 1,8 г XIX с Cu-Cr-катализатором в спирте при 145—155° и 142—148 ат и последующем омылением получают в основном XIX наряду с 100 мг I и 0,55 г нейтр. фракции, содержащей главным образом III и немного IV. В тех же условиях, но со скелетным Ni XIXa (1,54 г) дает II (0,42 г) немного I и 0,01 г III. Р-р 56 г XIX и 18,5 г КОН в воде гидрируют со скелетным Ni при 100—110°, фильтруют, фильтрат разбавляют водой и экстрагируют эфиром, водн. слой упаривают до 100 мл, фильтруют, выпавшую K-соль II обрабатывают  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и эфиром извлекают II, выход 28,5 г, т. пл. 134,5—135° (из бал.-петр.



эф.); этиловый эфир<sup>1</sup> II (IIa), т. кип. 103,5—104°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,4751;  $d_4^{20}$  1,0598; метиловый эфир II, т. пл. 81—81,5° (из лигр.). Фильтрат от К-соли II подкисляют, экстрагируют эфиром, эфир. р-р упаривают, остаток подщелачивают 8%-ным NaOH, фильтруют, осадок подкисляют и эфиром извлекают I, выход 18,5 г, т. пл. 100—101° (из бэл.-петр. эф.); этиловый эфир I (Ia), т. кип. 124,5—125°/7 мм, 104—104,5°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,4759,  $d_4^{20}$  1,0620, т. пл. 18°; метиловый эфир I, т. кип. 137°/18 мм, 89,5°/0,64 мм, 108,5°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,4832,  $d_4^{20}$  1,0970. В аналогичных условиях (70—140°, 130 ат) получают I и II в соотношении 57 : 43. Р-р 52,4 г XIXa и 2-кратного избытка изопропила Al в *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH нагревают 3 недели при 85—93° и 2 недели при 130°, р-ритель отгоняют при 140°, к остатку добавляют эфир и воду и подкисляют. Разгонкой эфир. р-ра получают IV, выход ~10 г (неочищ.), т. пл. 103,5—104° (из бэл.-петр. эф.); *бис*-3,5-динитробензоат IV (IVa), т. пл. 172,5—173° (из толуола-сп.). Из маточных р-ров после омыления выделяют кислоту фракцию (содержащую II, немного I и XIX) и нейтр. фракцию, состоящую из IV и III, т. пл. 79,5—80° (из бэл.-петр. эф.) (общее соотношение III : IV от 2 : 8 до 3 : 7).



1 R=H, R'=OH; II R=OH, R'=H, XIX RR'=O; XXII R=H; XXIII R=COCH<sub>3</sub>.

К смеси 0,1 г IV, 5 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и 25 мл 0,1%-ного р-ра K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> добавляют при 20° р-р 0,125 г KMnO<sub>4</sub> в 50 мл воды. Через 26 час. обрабатывают и выделяют 40 мг неизмененного IV и 50 мг II. 0,5 г IIa восстанавливают Li-AlH<sub>4</sub> в эфире (кипение 1 час) до IV, выход почти колич. Аналогично Ia превращают в III; *бис*-3,5-динитробензоат III, т. пл. 162,5° (из толуола-эф.). В тех же условиях XIXa дает III, выход 91%, и немного IV. 0,1 г III и 3 мл 68%-ной HNO<sub>3</sub> перемешивают 3 часа при 18°; при добавлении воды выпадает XIX, выход 0,1 г. Аналогичная р-ция с IV проходит медленнее и также приводит к XIX. При ацетилировании метилового эфира I (CH<sub>3</sub>COCl, пиридин, CCl<sub>4</sub>, 12 час. при 20°, 1 час при 100°) получают IX, выход 94%, т. кип. 146,5°/16 мм. Аналогично (5 час. при охлаждении) метиловый эфир II превращают в ацетат, т. пл. 71—72° (из 80%-ной CH<sub>3</sub>COOH). 2 г I и 10 мл CH<sub>3</sub>COCl выдерживают 12 час. при 20° и 1,5 часа при 100°; после обычной обработки получают ацетат I, выход 0,79 г, т. пл. 101,5—102° (из бэл.-петр. эф.). В тех же условиях 20 г II дают XXIV, выход 0,7 г, т. пл. 185—186° (из бэл.-лигр.), XXIII, т. пл. 130—131° (из эф.-петр. эф.), и неидентифицированное в-во, выход 0,8 г, т. пл. 189—190° (из эф.-петр. эф.), наряду с неизменной II, выход 11 г. Смесь 1 г I, 2,5 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH, 0,1 мл 50%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0,8 г (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O выдерживают 3 часа при 60°. При добавлении воды выпадает ацетат I, выход 0,8 г. Аналогичный результат получают с II. В таких же условиях (50—60°, 3 дня) III дает ацетат III, т. пл. 53—54° (из эф.-петр. эф.). 1 г I и 10 мл 68%-ной HNO<sub>3</sub> перемешивают 8 час. при 20—25° или 5 час. при 5—10°, смесь выливают в ледяную воду и отфильтровывают XIX, выход 0,8 г. Аналогично (20—25°, 8 час.) XIX образуется также из II; при 5—10° (5 час.) II не изменяется. Смесь 2 г I, 10 мл 68%-ной HNO<sub>3</sub> и 0,5 г гидразингидрата перемешивают 20 час. при 18°, выливают в воду, частично нейтрализуют

NaOH и экстрагируют эфиром. Из экстракта выделяют 0,9 г XIX и 0,3 г нитрата I, т. пл. 120—121° (из водн. ацетона). Так же (30—35°, 2 дня) 2 г II превращают в 1,45 г нитрата II, т. пл. 137,5—138,5° (из водн. ацетона). Смесь Na-соли I (из 1,96 г I) и 3-кратного избытка CH<sub>3</sub>COONa и 15-кратного избытка (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O нагревают 2 часа при 160°, (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O и CH<sub>3</sub>COOH отгоняют, остаток экстрагируют эфиром, экстракт промывают р-ром соды. Из эфир. р-ра выделяют 1,96 г сиропобразного нейтр. в-ва, из щел. р-ра после подкисления получают 0,62 г ацетата I. В аналогичных условиях II (2,14 г) дает XXIV, выход 0,5 г и ацетат II, выход 2,12 г. При нагревании II в вакууме (6 или 120 мм) при 160° из невозгоняющегося остатка выделяют XXII, т. пл. 175—176° (из бэл.), образующий также при обработке II 60%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20°, 2 часа) или 100%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (12 час.). В последнем случае получено также нейтр. в-во C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, т. пл. 69—70°, 0,5 г I и 10 мл хлорала нагревают 5 час. при 100—105°, избыток хлорала отгоняют в вакууме и получают XXI, т. пл. 113—114° (из эф.-петр. эф.). Аналогично I превращают в XX, т. пл. 136—137° (из 75%-ного водн. CH<sub>3</sub>OH или эф.-петр. эф.). 2,05 г V (т. пл. 113,5—114°) восстанавливают LiAlH<sub>4</sub> (1,5 г) в эфире (кипение 24 часа) до VII, выход 95%. В тех же условиях 1 г IV (т. пл. 134—135°) дает VII, выход 0,47 г (неочищ.). 39,5 г IX окисляют CrO<sub>3</sub> в CH<sub>3</sub>COOH + (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O (20—21°, 3,5 дня) до X, выход 60%, т. пл. 51—52° (из петр. эф.). 10 г X, 9 г SeO<sub>2</sub> и 7 мл (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O нагревают 6 час. при 150—160°; после обычной обработки получают XI, выход ~68%, т. пл. 85—86° (из лигр.). 7,7 г XI в 43 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH окисляют 30%-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (31 г) при 20° до XII, выход ~80%, т. пл. 136—137° (из эф.-петр. эф.), превращающегося при нагревании с подкисленной водой (1 час) в XIII, т. пл. 148—149° (из этилацетата-лигр.). 2,25 г XIII добавляют к р-ру 0,37 г Na в 7 мл абс. CH<sub>3</sub>OH, смесь выдерживают 26 час. при 26—27°, отгоняют CH<sub>3</sub>OH в вакууме, остаток обрабатывают эфиром, щел. р-р подкисляют и эфиром извлекают XV в виде сиропа, выход 2 г 2,25 г XIII обрабатывают CH<sub>3</sub>ONa, как указано выше, к полученному сухому остатку добавляют 3 г безводн. CH<sub>3</sub>COONa и 10 мл (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O и выдерживают смесь 12 час. при 15—20° и затем 12 час. в вакууме (~12 мм) при 25—30°; после добавления воды и экстракции эфиром молекулярной перегонкой при 90° выделяют некристаллич. XVI, выход 1,25 г, а из водн. слоя после подкисления получают некристаллич. XVII, выход 0,6 г. Омыление XVI (спирт, 0,1 н. NaOH, кипение 7 час.) приводит к XVIIIa, т. пл. 209—210° (из эф.-петр. эф.). При перегонке XVI при 215° получают XVIIIb, ИК-спектр 1742, 1718 см<sup>-1</sup>. 5 г XII обрабатывают CH<sub>3</sub>ONa (как XVI), продукт р-ции выдерживают 12 час. при 25—30° с 5,3 г (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; после обработки выделяют триметиловый эфир XIV, т. пл. 89,5—90,5° (из эф.-петр. эф.). Приведены кривые ИК-спектров III, IV метиловых и этиловых эфиров I и II.

Л. Бергелсон  
8170. Влияние заместителей на циклизацию терпенов. Хельг, Цобрист, Лаухенауэр, Брак, Кальези, Штауффахер, Цвейфель, Шниц (Der Einfluss der Substituenten auf die Cyclisation der Terpene. Helg R., Zobrist F., Lauchenaue A., Brack K., Caliezi A., Stauffacher D., Zweifel E., Schinz H.), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 5, 1269—1290 (англ.).

Установлено, что при отсутствии 5-CH<sub>3</sub>-группы циклизация 1,5-диенов псевдоиононового ряда протекает нормально (хотя и труднее, чем в ряду нормальных терпенов) с образованием гидратов ожидаемых циклических моноенов. Так, аполоавандулол (I) при циклизации дает смесь 1,1-диметил-4-оксиметилциклогексанола (II) и циклоаполавандулола (III). Образующийся из I проме-

жучочный катион стабилизируется не путем отдачи протона, а присоединяет формильную группу, омыляющуюся затем при обработке в кислой среде. Длительное воздействие циклизующего агента приводит к частичной дегидратации II. При отсутствии гем-диметильной группы при  $C_{(1)}$  осуществить циклизацию 1,5-диенов не удается. Так, отрицательные результаты дали опыты по циклизации 6-метилдекатриен-3,5,9-она (IV), 3-метилгептадиен-2,6-овой к-ты (V), 2-метил-3-оксиметилгексадиена-1,5 (VI), 3,5,5-триметилгептадиен-2,6-овой к-ты (VII), 2,4,4-триметил-3-оксиметилгексадиена-1,5 (VIII), 3-метилгептадиен-2,6-овой к-ты (IX), додекатриен-3,5,9-она-2 (X), нонадиен-2,6-овой к-ты (XI) и 2,5-диметил-3-оксиметилгептадиена-1,5 (XII). При воздействии  $HCOOH$ ,  $H_2SO_4$  IX и XI гидратируются, образуя соответственно 3-метилоткен-2-ол-6 (или 7)-овую к-ту (XIII) и нонен-2-ол-6 (или 7)-овую к-ту (XIV), остальные перечисленные в-ва при попытках циклизации не изменяются либо осмоляются. I синтезируют из  $\alpha$ -изопентилацетокислого эфира (XV), восстанавливающегося под влиянием  $LiAlH_4$  в 6-метил-3-оксиметилгептен-5-ол-2 (XVI). Пиролиз диацетата XVI приводит к ацетату I. Превращение XV в XVI осуществлено также восстановлением XV по Буво-Блану до 6-метил-3-оксиметилгептен-5-она-2 (XVII) и дальнейшим восстановлением последнего с помощью изопропила Al. Строение II подтверждено его синтезом путем восстановления этилового эфира 1,4-диметилциклогексанол-3-карбоновой-4 к-ты (XVIII) с помощью  $LiAlH_4$ . Образующийся при этом II отличается от продукта циклизации I, что объясняется наличием в последнем алифатич. примесей, а возможно также и различным строением продуктов циклизации I и восстановления XVIII. Синтез IV осуществлен из аллилацетона (XIX), превращенного при конденсации  $HNC \equiv CH$  и последующем частичном гидрировании в 3-метилгептадиен-1,6-ол-3 (XX). Аллильная перегруппировка XX (через бромид) приводит к *транс-транс*-3-метилгептадиен-2,6-олу-1 (XXI), превращенному окислением по Оппенгауэру с одновременной конденсацией с ацетоном в IV. При обработке 85%-ной  $H_2PO_4$  (25–30°, 30 мин.) или  $HCOOH$  при 100° IV не изменяется. V синтезируют конденсацией XIX по Реформатскому до этилового эфира 3-метил-3-оксигептен-6-овой к-ты (XXII), которая при дегидратации (пиролиз ацетата) и омыления дает V. При обработке смесью  $HCOOH-H_2SO_4$  (20°) V, судя по ИК-спектру, частично изомеризуется в  $\beta$ , $\gamma$ -негидельную к-ту. Синтез VI проводят исходя из  $\alpha$ -аллилацетокислого эфира (XXIII), кеталь которого по Буво-Блану восстанавливают до 3-оксиметилгексен-5-она-2 (XXIV), образующего VI при конденсации с  $CH_3MgI$  и последующей дегидратации. IX получают конденсацией гептен-5-она-2 (XXV) с бромукислым эфиром по Реформатскому и последующей дегидратацией. К синтезируют окислением нонадиен-2(*транс*), 6(*цис*)-ола-1 (XXVI) по Оппенгауэру с одновременной конденсацией с ацетоном, а XI получают окислением XXVI с  $MnO_2$  до нонадиен-2,6-ола, который при дальнейшем окислении посредством  $Ag_2O$  дает XI. При нагревании с  $HCOOH$  (100°, 30 мин.) XII изомеризуется в 2,5-диметил-3-оксиметилгептадиен-1,4 (XXVII), наряду с которым образуется оксидопрт, обладающий, возможно, строением 2,2,5-триметил-5-этил-2-метоксифурана (XXVIII). 4,6 г XVII и 19,5 г изопропила Al в 60 мл абс.  $iso-C_2H_5OH$  нагревают 8 час. с отгонкой ацетона и части  $iso-C_2H_5OH$ , который периодически добавляет. После обычной обработки получают XVI, т. кип. 92–93°/0,08 мм,  $n^{18,5}_D$  1,4732,  $d^{18,5}_4$  0,9585. 55 г XV восстанавливают  $LiAlH_4$  в эфире (кипячение 15 мин.) до XVI, выход 94%, диацетат XVI, т. кип. 134–136°/11 мм,  $n^{21}_D$  1,4478,  $d^{21}_4$  0,9991. Пиролиз диацетата (XVI) (58 г) при 370–420° приводит к ацетату I, выход 17,8 г,

т. кип. 98–101°/14 мм, щел. гидролизом которого получают I (очищают через кислый фталат), т. кип. 86–88°/11 мм,  $n^{19}_D$  1,4666,  $d^{19}_4$  0,8773; аллофанат, т. пл. 94° (из  $CH_3OH$ ). 5 г ацетата I в 10 г 98–100%-ной  $HCOOH$  нагревают 30 мин. при 100°, продукт р-ции кипятят 1 час с 1,6 г KOH в 16 мл  $CH_3OH$ ; выделяют неизменный I, выход 1,64 г и II, выход 1,2 г (неочищ.), т. кип. 98–100°/0,2 мм  $n^{21}_D$  1,4758,  $d^{21}_4$  0,9890. В тех же условиях, но при удлинении времени циклизации до 4–4,75 часа получают смеси I, II и III. 22,7 г XVIII восстанавливают  $LiAlH_4$  в эфире (кипячение 3 часа) до II, выход 17,4 г, т. кип. 99–100°/0,08 мм,  $n^{19}_D$  1,4793,  $d^{19}_4$  1,0063, т. пл. 49–53°. 10 г диацетата II (т. кип. 156–157°/24 мм) при пиролизе (375–350°), дают III, выход 4,2 г (неочищ.). После очистки через кислый фталат III имел т. кип. 92°/13 мм,  $n^{24}_D$  1,4700,  $d^{24}_4$  0,9166; аллофанат, т. пл. 173–173,5° (из  $CH_3OH$ ). Р-р 32,2 г XIX в 50 мл эфира добавляют к 30 г порошкового  $NaNH_2$  в 100 мл эфира, после прекращения выделения  $NH_3$  кипятят 1 час и затем при –15° вводят в течение 24 час. ток  $HC \equiv CH$ . Смесь выливают на лед и разгонкой выделяют 3-метилгептен-6-ил-1-ол-3 (XXIX), выход 90%, т. кип. 57–58°/12 мм,  $n^{17}_D$  1,4553,  $d^{17}_4$  0,8811; фенилуретан, т. пл. 94° (из петр. эф.). 52,8 г XXIX в 200 мл  $CH_3OH$  гидрируют со скелетным Ni до XX, выход 48,4 г, т. кип. 57°/12 мм,  $n^{17}_D$  1,4488,  $d^{17}_4$  0,8549; фенилуретан, т. пл. 66–67° (из петр. эф.). Р-р 22,7 г XX и 3,5 г абс. пиридина в 45 мл эфира добавляют при –10° к 19,4 г  $PBr_3$  в 30 мл эфира, смесь выдерживают 6 час. при 20°, добавляют воду, из эфир. р-ра разгонкой выделяют неочищ. бромид, выход 22,9 г, т. кип. 70–81°/22, который при кипячении с безводн.  $CH_3COOK$  (22 г) в 170 мл ацетона (18 час.) дает ацетат XXI, выход 13,7 г, т. кип. 92°/12 мм,  $n^{21}_D$  1,4532,  $d^{21}_4$  0,9196. Гидролиз последнего (20%-ный р-р KOH, в  $CH_3OH$ , кипячение 1 час) приводит к XXI, т. кип. 120–122°/60 мм; аллофанат, т. пл. 125–127° (из сп.). Смесь 7,5 г XXI, 12 г изопропила Al, 220 мл абс.  $C_2H_6$  и 120 мл абс. ацетона кипятят 72 часа в атмосфере  $N_2$ , р-рители отгоняют, добавляют эфир, подкисляют и получают IV, выход 7,1 г, т. кип. 126–130°/12 мм,  $n^{18}_D$  1,5343,  $d^{18}_4$  0,9024; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 162–164° (из хлф.  $-CH_3OH$ ); семикарбазон, т. пл. 159–161° (из  $CH_3OH$ ). Р-р 12,6 г XIX и 22 г  $BzCH_2COOC_2H_5$  в 18 мл абс.  $C_2H_6$  добавляют к 9 г активированных Zn-стружек, кипятят 1 час и после обработки выделяют XXII, выход 75%, т. кип. 104–106°/11 мм. 16,2 г ацетата XXII (т. кип. 117–122°/11 мм) при пиролизе (270°) дают этиловый эфир V, выход 91%, т. кип. 85°/11 мм,  $n^{20}_D$  1,4556,  $d^{20}_4$  0,9157; при омылении которого (10%-ный р-р KOH в  $CH_3OH$ , кипячение 1 час) получают V, т. кип. 122–125°/11 мм,  $n^{20}_D$  1,4678,  $d^{20}_4$  0,9795; бензиллизотиурониевая соль, т. пл. 126° (из водн.  $C_2H_5OH$ ). 1 г V восстанавливают  $LiAlH_4$  в эфире (кипячение 1 час) до 3-метилгептадиен-2,6-ола-1, т. кип. 81°/11 мм; аллофанат, т. пл. 125–126°. К кипящему р-ру 39,4 г кетали XXIII (т. кип. 114°/11 мм) в 225 мл абс. спирта добавляют 31 г Na и 245 мл спирта; по окончании р-ции добавляют 30 мл воды, кипятят 30 мин. и смесь подвергают перегонке с паром. Из остатка эфиром извлекают кеталь XXIV, выход 19,2 г, т. кип. 115–115,5°/11 мм,  $n^{17,5}_D$  1,4680,  $d^{17,5}_4$  1,0472, кислый гидролиз которого (абс. ацетон,  $C_2H_5SO_3H$ , кипячение 1 час) приводит к XXIV, выход 79%, т. кип. 105–106°/11 мм,  $n^{17,5}_D$  1,4574,  $d^{17,5}_4$  0,9827; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 123–124° (из  $CH_3OH$ ). Р-р 10 г

XXIV в 55 мл эфира добавляют при  $-15^{\circ}$  к эфир. р-ру  $\text{CH}_3\text{MgI}$  (из 48 г Mg), выдерживают смесь 12 час. при  $20^{\circ}$  и кипятят 1 час, после обработки разгонкой выделяют 2-метил-3-оксиметилгексен-5-ол-2 (XXX), выход 75%, т. кип.  $82-83^{\circ}/0,2$  мм,  $n_D^{20}$  1,4638,  $d_4^{20}$  0,9598. Пироллиз 6 г диацетата XXX (т. кип.  $115-119^{\circ}/11$  мм) при  $270^{\circ}$  приводит к ацетату VI, выход 89%, т. кип.  $90-92^{\circ}/14$  мм, омылением которого (20%-ный р-р КОН в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , кипячение 30 мин.) получают VI, выход 67%, т. кип.  $84-89^{\circ}/30$  мм.; аллофанат, т. пл.  $108-109^{\circ}$  (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Гидрирование VI с  $\text{PtO}_2$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и последующее омыление приводят 3-метил-3-оксиметилгексану, т. кип.  $83-84^{\circ}/20$  мм.; аллофанат, т. пл.  $128-129^{\circ}$  (из циклогексана-этилцетата). При попытке циклизации 3 г этилового эфира VII (VIIa) (5 мл  $\text{HCOOH}$ , 0,3 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $20^{\circ}$ , 24 часа) получают 0,5 г смолы и 2,3 г неизмененного VIIa, образующего при восстановлении с  $\text{LiAlH}_4$  3,5,5-триметилгептадиен-2,6-ол-1, т. кип.  $100-102^{\circ}/12$  мм,  $n_D^{20}$  1,4720,  $d_4^{20}$  0,8793; аллофанат, т. пл.  $137-138^{\circ}$ . В условиях синтеза XXII 8,73 г XXV превращают в этиловый эфир 3-метилоктен-6-ол-3-овой к-ты, выход 78%, т. кип.  $124^{\circ}/12$  мм,  $n_D^{20}$  1,4482,  $d_4^{20}$  0,9580, ацетат которого (т. кип.  $135-136^{\circ}/13$  мм) при пироллизе ( $290-300^{\circ}$ ) дает этиловый эфир IX, т. кип.  $110^{\circ}/15$  мм,  $n_D^{20}$  1,4592,  $d_4^{20}$  0,9187. Омыление последнего приводит к IX, т. кип.  $82^{\circ}/0,2$  мм,  $n_D^{20}$  1,4775,  $d_4^{20}$  0,9698. К р-ру 770 мг IX в 20 мл петр. эфира добавляют 4%-ный водн. р-р 2 г  $\text{KMnO}_4$  и затем еще 1,94 г порошковидного  $\text{KMnO}_4$ , смесь нагревают 30 мин. при  $50^{\circ}$ , из продукта р-ции выделяют леулиновую к-ту в виде *l*-нитрофенилгидразона, т. пл.  $168-169^{\circ}$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). 690 мг этилового эфира IX в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  гидрируют с  $\text{PtO}_2$ , продукт кипятят с метанольным р-ром КОН и получают 3-метилоктановую к-ту, т. кип.  $93-95^{\circ}/0,1$  мм.; бензилзотируровиевая соль, т. пл.  $128-129^{\circ}$  (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). При обработке IX (4,9 г) смесью 9,6 мл  $\text{HCOOH}$  и 0,55 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0^{\circ}$ , затем  $20^{\circ}$ , 12 час.), выделяют 2,43 г неизмененной IX и XIII, т. кип.  $128-130^{\circ}/0,02$  мм,  $n_D^{20}$  1,4748,  $d_4^{20}$  1,0459, не дает кристаллич. аллофана-та. Смесь 5,2 г XXVI, 160 мл абс.  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 70 мл абс. ацетона и 7 г изопропилата Al нагревают 40 час. в атмосфере  $\text{N}_2$  с отгонкой ацетона и  $\text{C}_6\text{H}_6$ . После обычной обработки получают неизмененный XXVI, выход 2,65 г и X, выход 1,84 г, т. кип.  $137-143^{\circ}/12$  мм.; фенилсесмикпазона, т. пл.  $101-102^{\circ}$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). При замене изопропилата Al на изобутилат или фенолят Al выход X составляет соответственно 1,3 и 1,0 г. X не циклизуется (частично осмольется) при обработке 85%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $30^{\circ}$ , 30 мин.) или  $\text{HCOOH}$  ( $100^{\circ}$ , 8 мин.). 10 г XXVI в 1,5 л петр. эфира окисляют 300 г  $\text{MnO}_2$  (10 дней в темноте), к продукту р-ции (из 2 опытов, содержит ~35% альдегида) добавляют р-р 22,8 г  $\text{AgNO}_3$  в 40 мл водн. спирта и затем при охлаждении 13 г КОН в 100 мл водн. и смесь встраивают 48 час. при  $20^{\circ}$ ; после обработки выделяют 14,8 г XXVI и 4,7 г XI, т. кип.  $84^{\circ}/0,01$  мм,  $n_D^{20}$  1,4769,  $d_4^{20}$  0,9581; бензилзотируровиевая соль, т. пл.  $152,5-153,5^{\circ}$  (из ацетона). Смесь 3,05 г XI, 6 мл  $\text{HCOOH}$  и 12 капель конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  нагревают 2 часа при  $60-70^{\circ}$  и выдерживают 12 час. при  $20^{\circ}$ ; после обработки получают 1,65 г неизмененной XI и XIV, т. кип.  $140^{\circ}/0,05$  мм, 5,5 г ацетата XII и 15 мл  $\text{HCOOH}$  нагревают 30 мин. при  $100^{\circ}$ . После обработки, разгонки и омыления выделяют 0,5 г фракции, т. кип.  $88-95^{\circ}/14$  мм, содержащую XII; аллофанат, т. пл.  $113-114^{\circ}$  (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) 0,72 г фракции с т. кип.  $95-97^{\circ}/14$  мм, содержащую в основном XXVII; аллофанат тетрагидропропизводного XXVIII, т. пл.  $125^{\circ}$  (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), и XXVIII, т. кип.

$103-105^{\circ}/13$  мм; аллофанат, т. пл.  $149-150^{\circ}$  (из бзд.). Приведены данные об УФ-спектрах V, XI и XIII.

Л. Бергельсон

8171. О гомологах терпеновых и сесквитерпеновых спиртов. Сообщение VI. Новый метод получения *l*- $\alpha$ -этилапопинена из *l*-нопола. Олофф, Фарнов, Шаде (Zur Kenntnis homologer Alkohole der Terpen- und Sesquiterpenreihe, VI. Mitteilung. Eine neue Darstellungsmethode des *l*- $\alpha$ -Äthyl-apopinens aus *l*-Nopol. Ohloff Günther, Farnow Heinz, Schade Gerhard, Chem. Ber., 1956, 89, № 6, 1549-1559 (нем.).

Описан синтез *l*- $\alpha$ -этилапопинена (I) из *l*-нопола (II). Восстановление нопилхлорида (III) до I протекает с трудом под влиянием Na в спирте, но легко осуществляется посредством Li в жидком  $\text{NH}_3$  в присутствии спирта. Нопилбромид (IV) в тех же условиях дает в основном дигидронопол (V). III и IV при перегонке разлагаются (иногда со взрывом) и не восстанавливаются  $\text{LiAlH}_4$ . Попытки восстановления II посредством Na в жидком  $\text{NH}_3$  или тозилата II с помощью  $\text{LiAlH}_4$  в эфире или тетрагидрофуране были безуспешны. Тозилирование II проходит с неудовлетворительным выходом и сопровождается рацемизацией. При омылении тозилат II осмольется. Препаративный метод синтеза I состоит в дегидратации II до *d*-нопадиена (VI) и последующем селективном гидрировании виниловой двойной связи VI с помощью скелетного Ni или Li в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ . VI не восстанавливается под влиянием Na в спирте, а при гидрировании с  $\text{PtO}_2$  дает этилапопинан (VII). 1-винил- $\Delta^1$ -циклогексен (VIII) гидрируется со скелетным Ni менее селективно, чем VI и р-ция останавливается лишь после поглощения 1,47 моля  $\text{H}_2$ . Если, однако, прервать гидрирование после поглощения 1 моля  $\text{H}_2$ , то главным продуктом р-ции оказывается 1-этил- $\Delta^1$ -циклогексен (IX), идентичный с продуктом, синтезированным дегидратацией 1-этилциклогексанола (X). В отличие от III миртенилбромид (XI) легко восстанавливается  $\text{LiAlH}_4$  или Na в спирте до  $\alpha$ -пинена (XII), образующегося также при восстановлении миртенола (XIII) посредством Na в жидком  $\text{NH}_3$ . II дегидратируют по ранее описанному методу (см. сообщение VI, РЖХим, 1956, 29117) до VI,  $n_D^{20}$  1,505,  $d_4^{20}$  0,885;  $\alpha D + 39,80^{\circ}$ ; аддукт с бензохиноном, т. пл.  $136,5^{\circ}$  (из сн.),  $[\alpha]_D^{20} - 275^{\circ}$  (2%-ный р-р в эфире). 1000 г VI в 1 л спирта гидрируют исчерпывающе с 100 г скелетного Ni в автоклаве при  $16^{\circ}$  и 50 ат. Фракционной разгонкой выделяют I, выход 80%, т. кип.  $75-76^{\circ}/13$  мм,  $n_D^{20}$  1,4695,  $d_4^{20}$  0,8632. К р-ру 14,8 г VI в 250 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  добавляют за 7 час. 8,3 г Li. Для удаления непрореагировавшего VI реакционную смесь нагревают с избытком акролена ( $140^{\circ}$ , 10 час., запаянная ампула), выделяют смесь в р-р  $\text{NaHSO}_3$  и центрифугированием отделяют I, выход 80%. К суспензии 65 г  $\text{PCl}_5$  в 150 мл петр. эфира добавляют медленно при охлаждении льдом р-р 49,8 г II в 100 мл петр. эфира; смесь перемешивают 3 часа при охлаждении, выливают в ледяную воду и отделяют III, выход 68,6%,  $n_D^{20}$  1,4961,  $d_4^{20}$  1,0076,  $\alpha D - 31,5^{\circ}$ . 36,9 г III в 120 мл абс. спирта добавляют к 70 г тонконарезанного Na; по окончании р-ции смесь выливают в ледяную воду, экстрагируют эфиром и выделяют смесь I с нопилатилловым эфиром (85 : 15), выход 40%. К р-ру 18,5 г III в 500 мл жидкого  $\text{NH}_3$  и 50 мл абс. спирта добавляют за 3 часа 27,6 г Na и перемешивают 30 мин. После обычной обработки получают I, выход 90,4%. При р-ции 0,1 моля III с Li в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  в условиях восстановления VI получают 13 г смеси I с VII. (83 : 17). К р-ру 152 г XIII в петр. эфире добавляют при  $-20^{\circ}$  108 г  $\text{PBr}_3$ ; смесь перемешивают 2 часа при охлаждении и выдерживают 12 час. После обработки получают

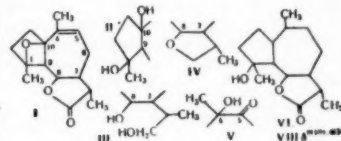


ХI, выход 96,3% (неочищ.), т. кип.  $81^{\circ}/1$  мм.  $n_D^{20}$  1,5234,  $d_4^{20}$  1,242,  $\alpha_D - 29,25^{\circ}$ . 32,5 г ХI восстанавливают с помощью  $LiAlH_4$  в эфире (2 часа) до ХII, выход 98%, т. кип.  $155-158^{\circ}/750$  мм.  $n_D^{20}$  1,4670,  $d_4^{20}$  0,862,  $\alpha_D - 38,8^{\circ}$ . 10 г VI гидрируют с  $PtO_2$  в лед.  $CH_3COOH$  (52 часа) до VII, т. кип.  $64^{\circ}/8$  мм.  $n_D^{20}$  1,4640,  $d_4^{20}$  0,8591,  $\alpha_D - 22,40^{\circ}$ . 100 г ПI при гидрировании с 5 г скелетного Ni в автоклаве (150 ат, 4 часа) дают V, выход 85%, т. кип.  $118-120^{\circ}/8$  мм.  $n_D^{20}$  1,4900,  $d_4^{20}$  0,9640,  $\alpha_D - 28,85^{\circ}$ , наряду со смесью углеводородов, выход 10%, т. кип.  $65-85^{\circ}/10$  мм. Гидрирование p-р В в лед.  $CH_3COOH$  (1:10) с  $PtO_2$  приводит к чистому V. В условиях восстановления VI с помощью Li в  $C_2H_5NH_2$  0,1 моля II дают 14 г смеси, содержащей 72,5% V. К p-ру 0,1 моля ХIII и 50 мл абе. спирта в 500 мл жидкого  $NH_3$  добавляют 27,6 г Na; после обработки получают ХII, выход 84,6%. К p-ру 33,3 г II в 100 мл безвод. пиридина добавляют при охлаждении порциями 38,1 г  $n-CH_3C_6H_4SO_2Cl$ ; смесь перемешивают 1 час при  $-10^{\circ}$ , выдерживают 30 час. при  $20^{\circ}$ , фильтруют, к фильтрату добавляют эфир, эфир. p-р промывают водой, сушат, эфир отгоняют и получают рацемич. тозилат II, выход 13,5%, т. пл.  $137^{\circ}$  (из ацетона). Аналогично гомоперилловый спирт (XIV) превращают в рацемич. тозилат XIV с т. пл.  $156-156,5^{\circ}$  (из ацетона). 30 г рацемич. тозилата II, 25 г пиридина и 80 мл ацетона кипятят 2 часа, выдерживают 12 час., добавляют эфир, отфильтровывают  $n$ -толуолсульфат пиридина, к фильтрату добавляют 50 мл конц. HCl, упаривают в вакууме, остаток растворяют в бензине; при  $-50^{\circ}$  кристаллизуется оптически недеятельный хлоридат нонилпиридина, выход 50,8%, т. пл.  $240-241^{\circ}$  (из ацетона). Неочищ. 1-винилциклогексано-1, полученный гидрированием 124 г 1-этилциклогексанола-1 с катализатором Линдлара, нагревают до  $160^{\circ}$  (2 часа) с 10 г  $KHSO_4$ , отгоняют образовавшуюся воду, и продукт перегоняют над 5 г  $KHSO_4$ . После фракционированной разгонки получают VIII, выход 47,2%, т. кип.  $145-146^{\circ}/761$  мм.  $n_D^{20}$  1,4979,  $d_4^{20}$  0,8539, аддукт с  $m$ -бензохиноном, т. пл.  $83-84^{\circ}$  (из петр. эф.-эф., 1:1). В тех же условиях ХI дает IX, выход 81%, т. кип.  $136^{\circ}/760$  мм.  $n_D^{20}$  1,4578,  $d_4^{20}$  0,8198, образующийся также при гидрировании VIII со скелетным Ni в  $CH_3OH$  при  $+10^{\circ}$  до поглощения 1 моля  $H_2$  (60 мин). Нитрозохлорид XI (XV) (получают из 24 г IX, 43 г этилнитрита,  $-20^{\circ}$ , 12 час.), т. пл.  $103-104^{\circ}$  (из лед.  $CH_3COOH$ ); нитролпиридин IX (из 4 г XV, 4,1 г пиридина в спирте), т. пл.  $135-136^{\circ}$  (из этилацетата). Смесь 17 г XV, 17 г эфира и 7 г пиридина кипятят 15 мин. на водяной бане. После отгонки эфира и добавления воды выпадает оксим 1-этил- $\Delta^1$ -циклогексена-6, выход 83%, т. пл.  $55-57^{\circ}$  (из  $CH_3OH$ ). Сообщ. V см. РЖХим, 1956, 29118. Л. Бергельсон

8172. Строение арборесцина, нового сесквитерпена, выделенного из *Artemisia arborescens* L. Мазур, Мейзельс (The structure of arborescine, a new sesquiterpene from *Artemisia arborescens* L. Mazur J., Meisels A.), Chemistry and Industry, 1956, № 2, 492-493 (англ.).

Предложена ф-ла для арборесцина (I), выделенного ранее из *Artemisia arborescens* L. (см. РЖХим, 1954, 35947). I дает дибромид  $C_{15}H_{20}O_2Br_2$ , т. пл.  $123-124^{\circ}$ , и, судя по ИК-спектру, содержит тризамещ. двойную связь ( $\nu$  823, 1625  $cm^{-1}$ ), что подтверждается образованием кетокислоты (метилового эфира  $C_{14}H_{22}O_6$ , т. кип.  $160-170^{\circ}/0,02$  мм) при озонировании I. При щел. гидролизе I дает водорастворимую соль, превращающуюся при нейтр-ции в I, что наряду с ИК-спектром ( $\nu$  1760  $cm^{-1}$ ) указывает на наличие насыщ. лактонного кольца. Обработка I 20%-ным p-ром  $H_2SO_4$  в  $CH_3COOH$

приводит к диолу (II), т. пл.  $174-175^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D + 113^{\circ}$ , а восстановлением I  $LiAlH_4$  — к диолу (III), т. пл.  $162-163^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D + 40^{\circ}$ . II не окисляется при действии  $CrO_3$ , и не дает ацетата при нагревании с  $(CH_3CO)_2O$  в пиридине. При действии  $n-CH_3C_6H_4SO_2Cl$  в пиридине при  $20^{\circ}$  III дает диэфир (IV), т. кип.  $125-130^{\circ}/0,01$  мм, наряду с небольшим кол-вом выше-клящей неустойчивой фракции, превращающейся при перегонке в 1,4-диметил-7-изопропиллаулен. Дегидрирование IV 5%-ным Pd/C при  $290^{\circ}$  приводит к артемазулену (?); тринитробензолат, т. пл.  $191^{\circ}$ . При гидроксидировании с  $OsO_4$  в диоксане I дает диол, образующий при окислении посредством  $CrO_3$  оксикетон (V). Гидрирование I с Pt в этилацетате при  $20^{\circ}$  получают насыщ. оксилактон (VI), т. пл.  $136^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D + 36^{\circ}$ , превращающийся при обработке  $POCl_3$ -пиридином в непредельный лактон (VII), т. пл.  $132^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D + 38^{\circ}$ . VI не изменяется при действии к-т или щелочей, а двойная связь в VII является судя по УФ-спектру ( $\lambda$  220 мк,  $\epsilon$  1300, в сп.) тетразамещ. Таким образом, эфирный мостик в I расположен между  $C_{(1)}$  и  $C_{(10)}$ . На основании биогенетич. соображений авторы считают, что выделенный ранее из *Artemisia absinthium* прохамазуленоген должен обладать строением (VIII).



8173. Кислотная изомеризация левопимаровой кислоты. Болдуин, Лоблик, Лорене (Acid isomerization of levopimaric acid. Baldwin D., Loeblach Virginia M., Lawrence Ray V.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 9, 2015-2017 (англ.).

При обработке левопимаровой к-ты (I) HCl,  $CH_3COOH$ ,  $HNO_3$ ,  $H_3PO_4$  или  $CH_3ClCOOH$  выделены палустровый (II), 1-абетибиновая (III) и неабетибиновая к-та (IV). При действии на I  $CH_3COOH$  или  $H_2SO_4$  II и IV образуются в значительно меньшем кол-ве, чем при термич. изомеризации I. Изомеризация III под влиянием HCl приводит к продукту, содержащему II и IV. Скорость изомеризации I определена на основе изменения  $[\alpha]_D$ . Состав продуктов изомеризации изучен хроматографически и определением содержания I по ранее описанному методу (РЖХим, 1956, 71204). Приведены следующие значения  $[\alpha]_D$  I, III и IV в различных p-рителях: а) I (1%-ный p-р) —  $275^{\circ}$  (в сп.), —  $274^{\circ}$  (в  $CH_3OH$ ), —  $250,9^{\circ}$  (в бал.), —  $286,2^{\circ}$  (в изоктане (V)), —  $273,3^{\circ}$  (в гептане (VI)), —  $280,4^{\circ}$  (в циклогексане (VII)), —  $258,9^{\circ}$  (в хлф.), —  $269,7^{\circ}$  (в эф.), —  $268,4^{\circ}$  (в ацетоне (VIII)), —  $265^{\circ}$  (в  $CH_3COOH$ ); б) III (2%-ный p-р): —  $103,1^{\circ}$  (в сп.), —  $99,2^{\circ}$  (в  $CH_3OH$ ), —  $21,5^{\circ}$  (в бал.), —  $66,6^{\circ}$  (в V, 1%-ный p-р),  $62,2^{\circ}$  (в VI, 1%-ный p-р), —  $70,1^{\circ}$  (в VII), —  $81,6^{\circ}$  (в хлф.), —  $110,7^{\circ}$  (в эф.), —  $80,3^{\circ}$  (в VIII), —  $107,3^{\circ}$  (в диоксане (IX)); —  $82,2^{\circ}$  (в  $CH_3COOH$ ); в) IV (1%-ный p-р) +  $160,1^{\circ}$  (в сп.), +  $154,1^{\circ}$  (в  $CH_3OH$ ), +  $155,2^{\circ}$  (в  $C_6H_6$ ), +  $142,6^{\circ}$  (в V), +  $147,7^{\circ}$  (в VI), +  $157,0^{\circ}$  (в VII), +  $158,1^{\circ}$  (в хлф.), +  $162,6^{\circ}$  (в эф.), +  $160,1^{\circ}$  (в VIII). 0,5 н. p-р III в спирт. HCl ( $[\alpha]_D - 204,2^{\circ}$ ) выдерживают при  $20^{\circ}$ . Через 5 час.  $[\alpha]_D - 93,6^{\circ}$ , в дальнейшем остается постоянным. К смеси добавляют воду и экстрагируют эфиром. Хроматографированием продукта показано, что он состоит из 4% II, 93% III и 2% IV. При кислотной изомеризации I состав продукта р-ции меняется в зависимости от времени следующим образом (указаны время,  $[\alpha]_D$  в 2%-ном спирт. p-ре, содержание I, II, III, IV (в %): 0,1 п. HCl: 20 мин.,

— 155°, 59, 9, 23, 9; 1,5 часа, —79°, 7, 12, 72, 6; 2 часа, —74°, 0, 12, 84, 2; 19 час., —81° 0, 6, 90, 3; 24 часа, —88°, 0, 5, 91, 2; 48 час., —93°, 0, 3, 92, 2; 0,4 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 20 мин., —108°, 14, 3, 76, 7; 3 часа, —92°, 4, 3, 67, 5; лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 24 часа, —111°, 13, 5, 78, 4.

Л. Бергельсон

**8174. Гидрированные циклические соединения.**  
Часть I. Получение и циклодегидратация  $\omega$ -фенилзамещенных ненасыщенных третичных спиртов. Анселл, Селлек (Reduced cyclic compounds. Part I. The preparation and cyclodehydration of  $\omega$ -phenyl unsaturated tertiary alcohols. Ansell M. F., Selleck M. E., J. Chem. Soc., 1956, May, 1238—1242 (англ.).

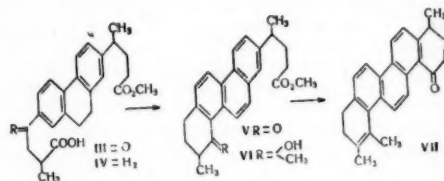
2-метил-9-фенилнорен-6-ол-2 (I) и 2-метил-13-фенилтридекадиен-6,10-ол-2 (II) синтезированы исходя из  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  (III) удлинением цепи с помощью 2,3-дихлортетрагидрофурана (IV) и 2,3-дихлортетрагидропирана (V). При циклодегидратации I и II получены 1,1-диметил-1,2,3,4а,9,10,10а-октагидрофенантрен (VI) и 1,1-диметил-1,2,3,4,4а,9,10,10а,11,12,12а-додекагидрохризен (VII). К реактиву Гриньяра из 139 г III и 18,5 г Mg в 350 мл прибавляют, поддерживая равномерное кипение, р-р V (из 45 г 2,3-дигидропирана) в 150 мл эфира до затвердения реакционной массы, из которой на следующий день выделяют 3-хлор-2-( $\beta$ -фенилэтил)-тетрагидропиран (VIII, смесь *цис*- и *транс*-изомеров), выход 65 г, т. кип. 74—110°/0,006 мм, 106 г VIII прибавляют по каплям к 30 г порошкообразного Na в 250 мл эфира с такой скоростью, чтобы поддерживалось равномерное кипение эфира, темно-синюю суспензию размешивают 2 часа, оставляют на 12 час. при ~20° и после разложения избытка Na водой выделяют 7-фенилгексен-4-ол-1 (IX), выход 74 г, т. кип. 110—118°/0,7 мм,  $n_D^{20}$  1,5237; 3,5-динитробензоат, т. пл. 42,5—43,5° (из петр. эф.). Для подтверждения строения 5 г IX переводят действием 3,5 г 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$  в 50 мл 100%-ной  $\text{HCOOH}$  (40°, 2 часа) в 7-фенилгексантириол-1,4,5 (X), выход 0,5 г, т. пл. 82—83° (из бал.-петр. эф.), при окислении которого встраиванием (12 час.) с йодной к-той получают 3-фенилпропаналь-1, выделенный в виде 2,4-динитрофенилгидразона, т. пл. 158° (из бал.-петр. эф.). При взаимодействии 45 г IX с 26 г  $\text{PBr}_3$  в присутствии 6 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  переводят в 7-бром-1-фенилгексен-3 (XI), выход 30 г, т. кип. 108—110°/0,37 мм,  $n_D^{20}$  1,5382; пикрат тиурония, т. пл. 162—163° (из сп.). При взаимодействии реактива Гриньяра из 28 г XI и 3 г Mg в 60 мл эфира с 7 г ацетона после выдержки 12 час. при ~20° получают I, выход 21 г, т. кип. 110—114°/0,002 мм,  $n_D^{20}$  1,5105. I имеет *транс*-конфигурацию. Из 1 г-моля IV и 1,5 г-моля III в 1 л эфира получают смесь *цис*- и *транс*-3-хлор-2-( $\beta$ -фенилэтил)-тетрагидрофуранов, выход 78%, т. кип. 70—100°/0,01 мм,  $n_D^{20}$  1,5319—1,5340, из которой при расщеплении Na образуется 6-фенилгексен-3-ол-1 (XII), выход 88,9%; 3,5-динитробензоат, т. пл. 63—64° (из петр. эф.). Из 216 г XII при действии 130 г  $\text{PBr}_3$  в присутствии 27 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  получают 1-бром-6-фенилгексен-3 (XIII), выход 143 г, т. кип. 55—92°/0,08 мм,  $n_D^{20}$  1,5446; пикрат тиурония, т. пл. 164—165° (из сп.). Превращение XIII в II аналогично синтезу I и протекает через следующие промежуточные продукты: 3-хлор-2-(6'-фенилгексен-3')-тетрагидропиран (XIV), выход 65 г из 143 г XIII, т. кип. 114—140°/0,003 мм (побочно образуется 6-фенилгексен-3, выход 28 г, т. кип. 102°/15 мм,  $n_D^{20}$  1,5050); 11-фенилундекадиен-4,8-ол-1 (XV), выход 44 г из 65 г XIV, т. кип. 120—138°/0,03 мм,  $n_D^{20}$  1,5219; 11-бром-1-фенилундекадиен-3,7 (XVI), выход 25 г из 40 г XV, т. кип. 140—145°/6-10 мм,  $n_D^{20}$  1,5325; пикрат тиурония, т. пл. 162—163° (из сп.); II, выход 10 г из 22 г XVI, т. кип. 130—145°/0,002 мм,  $n_D^{20}$  1,5117. II представляет собой

смесь 6,7-*транс*-10,11-*цис*- и 6,7-*транс*-10,11-*транс*-форм, 4 г I прибавляют при размешивании к 10 мл охлажденного 90%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , размешивают 2 часа, разбавляют водой до 50 мл и извлекают эфиром; эфирную вытяжку после промывки водой и 10%-ным р-ром  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  упаривают, остаток перегоняют над Na и получают VI, выход 1 г, т. кип. 170°/40 мм,  $n_D^{20}$  1,5454—1,5470. Аналогично из II (7,5 г) получают VII, выход 3 г, т. кип. 120—130°/0,003 мм,  $n_D^{20}$  1,5520,  $\lambda_{\text{макс}}$  267 и 273 мк. VI образуется также при нагревании I (10 г) с 10 г  $\text{P}_2\text{O}_5$  в 50 мл 85%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (160°, 3 часа) и перегонкой полученного продукта над Na, выход VI 3,8 г, т. кип. 104—109°/0,7 мм,  $n_D^{20}$  1,5464—1,5476. Строение VI подтверждено образованием при дегидрировании Se (1,5 г Se на 1 г VI, 300—330°, 5 час.) 1-метилфенантрена, выход 0,3 г, т. пл. 118—119° (из петр. эф.); пикрат, т. пл. 135—136°; образованием при окислении VI фталевой к-ты и совпадением поглощения в УФ-области ( $\lambda_{\text{макс}}$  267 и 273 мк) с поглощением 1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантрена. Из VII (1 г) при дегидрировании с 2,5 г Se (350—400°, 5 час.) получают 1-метилхризен, т. пл. 247—249° (из гексана).

В. Копитов

**8175. Полициклические ароматические углеводороды.**  
VI. Синтез 1,2,9-триметилпицена и структура  $\alpha$ -амирина. Филлипс, Тьюитте (Polynuclear aromatic hydrocarbons. VI. The synthesis of 1,2,9-trimethylpicene and the structure of  $\alpha$ -amyrin. Phillips Donald D., Tuites Donald E., Chemistry and Industry, 1956, Apr., R29—R30 (англ.).

Описан синтез 1,2,9-триметилпицена (I), т. пл. 252—254°, и показано, что он отличается от углеводорода, т. пл. 306°, полученного Егером («Fortschritte der Chemie



organischer Naturstoffe», 1950, 7, стр. 54) при дегидрировании  $\alpha$ -амирина (II), а также высказано предположение о возможности расширения 5-членного цикла в 6-членный при дегидрировании II. При конденсации метилового эфира  $\gamma$ -(9,10-дигидро-2-фенантрил)-валерьяновой к-ты по Фриделю—Крафтсу с ангидридом метилацетарной к-ты получают кетокислоту (III), которую затем восстанавливали в к-ту (IV). Дегидрирование IV и последующая циклизация приводят к производному тетрагидрохризена (V), из которого при действии  $\text{CH}_3\text{MgI}$  получают карбинол (VI). Омыление VI и последующая циклизация дают кетон (VII), при восстановлении которого  $\text{LiAlH}_4$  с последующим дегидрированием получают I. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 61522.

С. Аванченко

**8176. Попытка полного синтеза тритерпенов.** Часть I. Холсэлл, Томас (An approach to the total synthesis of triterpenes. Part I. Halsall T. G., Thomas D. B., J. Chem. Soc., 1956, July, 2431—2443 (англ.).

Описан полный синтез 1,2'-оксизтил-7,7,10-триметил- $\Delta^{1(9)}$  окталоно-2 (I), возможного промежуточного продукта полного синтеза 8-амирина. Димедон (II) метилируют до 2,5,5-триметилциклогександиона-1,3 (III), образующего при каталитич. гидрировании смесь 2,5,5-триметилциклогексанола и соответствующего 1,3-диола, при окислении которой получают 2,5,5-триметилцикло-

гексанон (IV). С лучшим выходом синтезируют IV из III взаимодействием последнего с  $\text{PCl}_5$ , восстановлением образующегося при этом 3-хлор-2,5,5-триметилциклогексен-2-она-1 (V) под влиянием Li и спирта в жидком  $\text{NH}_3$  и последующим окислением посредством  $\text{CrO}_3$ . Конденсация IV с йодметилом 4-диэтиламинобутано-на-2 (Va) в присутствии  $\text{NaNH}_2$  приводит к 7,7,10-триметил- $\Delta^{1(9)}$ -окталоно-2 (VI). Гидрирование VI с Pt в этилацетате приводит к *цис*-7,7,10-триметилдекалоно (VII), в то время как при восстановлении VI Li в жидком  $\text{NH}_3$  образуется *транс*-изомер VII (VIII). Пентин-4-ол-1 (IX) при конденсации по Манниху с  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  дает 6-диэтиламиногексин-4-ол-1 (X), гидратация которого приводит к неустойчивому 6-диэтиламиногексанол-1-ону-4 (XI). Подметилат XI конденсируется с IV, образуя I. Каталитич. гидрирование I с Pt в спирте приводит к сложной смеси в-в; восстановить I с помощью Li в жидком  $\text{NH}_3$  не удается, однако при разложении Li-комплекса спиртом образуются 1,2'-оксиптил-7,7,10-триметил-*транс*-декалон-2 (XII) и 1,2'-оксиптил-7,7,10-триметил-*транс*-декалон-2 (XIII). Конденсация XII с  $\text{CH}_3\text{MgI}$  приводит к смеси стереоизомерных 1,2'-оксиптил-2,7,7,10-тетраметил-*транс*-декалонов-2 (XIV) и (XV). Рассмотрение возможных конфигураций VII показывает, что он должен существовать преимущественно в наиболее устойчивой конформации (VIIa), в которой взаимодействие между заместителями при  $\text{C}_{(1)}$  и  $\text{C}_{(10)}$  минимально. По аналогии с *цис*-декалоном можно предположить, что при преобладании конформации VIIa елизация VII должна преимущественно быть направлена к  $\text{C}_{(3)}$ , откуда следует, что продукты, образующиеся при р-ции енольной формы VII с  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{I}$  (XVI) или  $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  (XVII) должны представлять собой 3-аллил-7,7,10-триметил-*цис*-декалон (XVIII) и этиловый эфир 7,7,10-триметил-2-кетокетидекалин-3-карбоновой к-ты (XIX). Бромирование VII также протекает при  $\text{C}_{(3)}$ , что подтверждается образованием 7,7,10-триметил-*цис*- $\Delta^3$ -окталоно (XX) при отщеплении  $\text{HBr}$  от продукта бромирования. Таким образом, VII бромруется и алкилируется аналогично A/B-*цис*-3-кетостероидам. 100 г II растворяют в р-ре 16 г Na в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , при  $<5^\circ$  добавляют 155 г  $\text{CH}_3\text{I}$  и кипятят смесь 3,5 часа. Р-ритель удаляют, остаток экстрагируют эфиром, эфир. р-р обрабатывают 10%-ным  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , при подкислении водн. слоя выпадает III, выход 58%, т. пл. 158—159° (разл., из этилацетата); диоксим, т. пл. 188—190° (из бзл.). Из эфирного экстракта выделяют 2,2,5,5-тетраметилциклогексанион-1,3, выход 16,8 г, т. пл. 98° (из петр. эф.). 26 г III гидрируют со скелетным Ni в спирте (190°, 80—120 ат, 6,5 часа), продукт р-ции (15 г) растворяют в ацетоне и окисляют при охлаждении 8 н. р-ром  $\text{CrO}_3$  (22,5 мл) до IV, выход 11,2 г, т. кип. 63—65°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4450; семикарбазон, т. пл. 117—119° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 117—119 (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Р-р 17,3 г II и 5,8 г  $\text{PCl}_5$  в 100 мл  $\text{CHCl}_3$  кипятят 3 часа, р-ритель удаляют, добавляют лед и эфиром извлекают V, выход 11 г, т. кип. 76—78°/4,8 мм,  $n_D^{20}$  1,4962; семикарбазон, т. пл. 169° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). V не гидрируется Pd/ $\text{CaCO}_3$  в спирте в присутствии пиридина. Р-р 50 г V в 150 мл эфира добавляют за 45 мин. к 10 г Li в 1 л жидкого  $\text{NH}_3$ , перемешивают 25 мин., добавляют спирт и продукт р-ции окисляют  $\text{CrO}_3$  в ацетоне при 0° до IV, выход 27 г, 6,75 г IV добавляют к суспензии  $\text{NaNH}_2$  (из 0,7 г Na) в 10 мл эфира. В атмосфере азота добавляют р-р 7 г Va в 10 мл спирта, смесь выдерживают 12 час. при 20° и кипятят 1 час. После подкисления эфиром извлекают неизмененный IV, выход 2,5 г, и VI, выход 1,7 г, т. кип. 110—115° (т-ра бани)/0,5 мм,  $n_D^{20}$  1,5070; 2,4-динитрофенилгидразон,

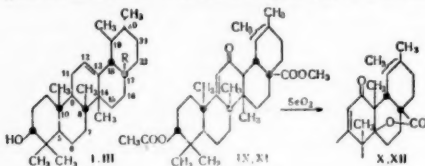
т. пл. 148,5—150° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -этилацетата). 1,65 г VI дегидрируют с 6 г Se (300—345°, 30 час.) до 7-метилнафтола-2, т. пл. 118—120° (возгонка). 180 мл VI гидрируют с Pt-катализатором в этилацетате до VII, выход 150 мг, т. пл. 67,5—68° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 187—189° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -этилацетата); семикарбазон, т. пл. 225—227° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). При гидрировании с Pt в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  получают смесь продуктов. Р-р 500 мг VI в 30 мл эфира добавляют к 750 мг Li в 100 мл жидкого  $\text{NH}_3$ , перемешивают 30 мин., добавляют избыток  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , испаряют  $\text{NH}_3$ , добавляют воду и эфиром извлекают VIII, выход 370 мг, т. кип. 115—125° (т-ра бани)/0,05 мм; семикарбазон, т. пл. 210—214° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 191° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -этилацетата). Р-р 0,97 г VII в 14 мл тетрагидрофурана обрабатывают р-ром 0,006 моля *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$  в 7 мл *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , добавляют 1,8 мл  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{I}$  в 8 мл тетрагидрофурана, смесь выдерживают 1 час при 20°, продукт хроматографируют на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Смесь  $\text{C}_6\text{H}_6$ -петр. эфир вымывают XVIII, выход 480 мг, в виде масла; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 203,5—205° (из сп.-этилацетата). К сухому  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  (из 0,46 г Na) добавляют 10 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 2,92 г XVII и затем р-р 1,94 г VII в 15 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , смесь выдерживают 4 часа при 20° в атмосфере  $\text{N}_2$ , кислый продукт р-ции подвергают пиролизу при 140—180° в присутствии стеклянной порошка (15 мин.). Уп. вакууме перегоняют XIX, выход 1,6 г, т. кип. 145—160° (т-ра бани)/0,05 мм; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 158—161° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). К р-ру 810 мг VII в 2 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , содержащему следы  $\text{HBr}$ , добавляют 4,4 мл 1,05 н. р-ра брома в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , смесь выдерживают 12 час., разбавляют водой, эфиром, извлекают 0,6 г в-ва с т. кип. 145—150° (т-ра бани)/0,5 мм,  $n_D^{20}$  1,5168, которое (0,75 г) при обработке 2,4-динитрофенилгидразином (66 мг) в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (90°, 5 мин., атмосфера  $\text{N}_2$ ) дает 2,4-динитрофенилгидразон XX, т. пл. 207—209,5° (из хлф.- $\text{CH}_3\text{OH}$ ). К смеси 1 г VII, 3 мл воды, 15 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 1 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$  добавляют за 3 часа при 20° 5,9 мл 1,05 н. р-ра брома в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , р-ритель удаляют в вакууме, из остатка эфиров извлекают неизмененный VII и монобромпроизводное  $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{OBr}$ , т. пл. 118—124° (после перекристаллизации из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , т. пл. 73—77°) дает 2,4-динитрофенилгидразон XX. Смесь 20 мл воды, 21 г 30%-ного р-ра  $\text{CH}_2\text{O}$ , 0,5 г  $\text{CuCl}$ , 15 г диэтиламина, 11 г  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 17 г IX перемешивают при 38—40° в атмосфере  $\text{N}_2$ . Продукт выделяют непрерывной экстракцией эфиром и сушат азеотропной перегонкой с  $\text{C}_6\text{H}_6$ . После разгонки получают X, выход 19,2 г, т. кип. 78—82°/0,01 мм,  $n_D^{20}$  1,4735; ацетат, т. кип. 82—84°/0,01 мм,  $n_D^{20}$  1,4570. Смесь 0,25 г  $\text{HgSO}_4$ , 1,4 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 4 г X и 15 мл воды выдерживают 1 час при 60—70° в атмосфере  $\text{N}_2$ , продукт р-ции обрабатывают избытком  $\text{CH}_3\text{I}$ , полученный йодметилат XI (6 г) растворяют в 30 мл спирта и добавляют к р-ру, приготовленному из 0,5 г Na, 15 мл спирта и 2 г 2-метилциклогексанона, добавляют 10 мл диоксана, через 23 часа подкисляют и выделяют и 1,2'-оксиптил-10-метил- $\Delta^{1(9)}$ -окталоно, выход 350 мг, т. кип. 160—165° (т-ра бани)/0,01 мм,  $n_D^{20}$  1,5332; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 165—167° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Аналогично (выдерживают 3 дня) из 3 г IV синтезируют I, выход 1,9 г, т. кип. 125—130°/0,01 мм,  $n_D^{20}$  1,5309; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 228—231° (из этилацетата- $\text{CH}_3\text{OH}$ ); ацетат I, т. кип. 100—115° (т-ра бани)/0,05 мм,  $n_D^{20}$  1,5184. К р-ру 3,25 г I в 200 мл жидкого  $\text{NH}_3$  и 50 мл эфира добавляют 2,5 г Li, смесь перемешивают 45 мин., добавляют спирт до исчезновения синей окраски и после обработки выделяют XII, выход 1,8 г, т. пл. 142—146° (из сп.). При проведении аналогичного опыта с 9,75 г I получают масло, из которого хроматографированием на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (вымывают



эфиром) выделяют XIII, выход 2,8 г, т. пл. 98—100° (из петр. эф.). 1,15 г XII добавляют к эфир. р-ру  $\text{CH}_3\text{MgI}$  (из 1 г Mg), смесь кипятят 1,5 часа и продукт хроматографируют на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Смесь  $\text{C}_6\text{H}_6$ -эфир (7:3) вымывают XIV, выход 450 мг, т. пл. 117—119° (из петр. эф.); монофенилуретан, т. пл. 144,5—146°, а вымыванием смесью  $\text{C}_6\text{H}_6$ -эфир (1:1) выделяют XV, выход 485 мг, т. пл. 116—119° (из петр. эф.). Приведены данные об ИК-спектрах I, ацетата X и XII и об УФ-спектрах V, VI, их семикарбазонов и 2,2-динитрофенилгидразона XX.

Л. Бергельсон  
8177. Стереохимия  $\alpha$ -амирина. Корн, Уршпунг (The stereochemistry of the  $\alpha$ -amyrins. Corey Elias J., Ursprung Joseph J., J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 1, 183—188 (англ.))

Приведен ряд хим. данных, показывающих, что  $\alpha$ -амирин имеет пространственное строение (I).  $\alpha$ -Ориентация H при  $\text{C}_{(9)}$  при *транс-анти-транс*-расположении колец A, B и C в I подтверждается отсутствием эпимеризации при введении 11-кетогруппы и полным положением H по отношению к кольцу C. Последнее вытекает из факта легкого дегидробромирования 11  $\alpha$ -бром-12-кетонов в соответствующие  $\Delta^{11,12}$ -кетоны.



IR— $\text{CH}_3$ ; III R—COOH; IX, X  $\text{CH}_3$  при  $\text{C}_{(9)}$ ; XI, XII  $\text{CH}_3$  при  $\text{C}_{(20)}$

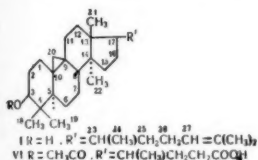
Аналогичное поведение наблюдается и в ряду  $\beta$ -амирина (II), где H при  $\text{C}_{(9)}$   $\alpha$ -ориентирован. На основании сравнения констант равновесия к-ты  $\gamma$ -лактонов для урсоловой (III) и олеанолевой (IV) к-т и различий их оптич. вращений показано, что заместители при  $\text{C}_{(14)}$  и  $\text{C}_{(17)}$  в I находятся в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях соответственно, как это имеет место в II. Последнее было подтверждено (РЖХим, 1956, 932) прямым превращением ацетата  $\Delta^{11,13(18)}$ -урсадиенола в ацетат  $\Delta^{11,13(18)}$ -олеандиенола. Из сравнения хим. свойств производных IV (кольца D/E *цис*-), 18-изоолеанолевой к-ты (V) (кольца D/E-*транс*-) и III вытекает, что кольца D/E в I сочленены в *цис*-(18 $\beta$ -H), как и в IV. Различия в поведении метилового эфира ацетилолеанолевой к-ты (VI) и метилового эфира ацетил-18-изоолеанолевой к-ты (VII) от метилового эфира ацетилурсоловой к-ты (VIII) при р-ции бромирования может быть объяснено лишь *цис*-сочленением колец D/E в VIII и, следовательно, в I, а также экранированием  $\Delta^{12,13}$ -двойной связи со стороны  $\text{CH}_3$ -группы при  $\text{C}_{(19)}$ . Низкая реакционная способность  $\Delta^{12,13}$ -двойной связи по отношению к надбензойной к-те в I по сравнению с II, сравнение скоростей окисления VI, VII и VIII, а также изучение р-ций 12-кетон в ряду II, *изо*-II и I подтверждают также наличие *цис*-сочленения колец D/E в I. Ранее (Dreiding J. и др., Helv. chim. acta, 1950, 13, 1325) показали, что метиловый эфир ацетил-12-кетурсоловой к-ты (IX) или соответствующее  $\Delta^9$ -производное при взаимодействии с  $\text{SeO}_2$  дают  $\delta$ -лактон (X), в котором  $\text{CH}_3$ -группа при  $\text{C}_{(14)}$  мигрирует к  $\text{C}_{(13)}$ . Эта р-ция зависит от стереохимии при  $\text{C}_{(18)}$ , так как при действии  $\text{SeO}_2$  на метиловый эфир ацетил-12-кетодигидроолеанолевой к-ты (XI) или ее  $\Delta^9$ -производное получен  $\delta$ -лактон (XII), аналогичный X, в то время как метиловый эфир ацетил-12-кетодигидро-18-изоолеанолевой к-ты не реагирует с  $\text{SeO}_2$ . Показана большая устойчивость *цис*-соче-

нения колец D/E в I по сравнению с *транс*-сочленением в 18-изоряду. Этот интересный факт большей устойчивости системы *цис*-декалина по сравнению с *транс*-декалином может быть объяснен лишь тем, что  $\text{CH}_3$ -группы при  $\text{C}_{(19)}$  и  $\text{C}_{(20)}$  находятся в 19 $\beta$ - и 20 $\alpha$ -экваториальном положении по отношению к *цис*-сочленению колец D/E. Показано, что с помощью ф-лы I хорошо можно объяснить ряд различий в поведении I и II, так, напр., инертность  $\Delta^{12(13)}$ -двойной связи в I, неустойчивость  $\Delta^{13(18)}$ -двойной связи и т. д. Приведены доказательства в пользу несостоятельности ф-лы с 5-членным кольцом E, предложенной для I другими авторами. Р-р 1,95 г ацетата IV в 50 мл  $\text{CHCl}_3$  насыщают (30 мин.) HCl и смесь оставляют при 20° на 2 дня. Из реакционной смеси хроматографированием (фракции эф.- $\text{CHCl}_3$ , 1:1) выделено 455 мг лактона ацетата IV, т. пл. 292—297°,  $[\alpha]_D^{20} + 19^\circ$ , и 1,42 г ацетата IV, т. пл. 259—260°,  $[\alpha]_D^{20} + 75^\circ$ . В аналогичных условиях из 1,6 г ацетата III выделено после хроматографирования 170 мг лактона ацетата III (XIII), т. пл. 283—285°,  $[\alpha]_D^{20} + 4,6^\circ$  (с 1,88), и 1,4 г ацетата III, т. пл. 288—290°,  $[\alpha]_D^{20} + 73^\circ$ . Р-р 95 мг XIII в 20 мл  $\text{CHCl}_3$  насыщают (30 мин.) HCl и оставляют на 5 дней при 20°. После хроматографирования получено 10 мг XIII и 60 мг ацетата III. Смесь 20 г VI, 20 г  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и 300 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  нагревают 6,25 часа при 100—102° и получают 16,5 г метилового эфира ацетил-11-кетолеанолевой к-ты (XIV), т. пл. 243,5—245°. К р-ру 12 г XIV в 150 мл безводн.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при 85° (атмосфера  $\text{N}_2$ ) прибавляют 25 мл 40%-ного р-ра HBr безводн.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  нагревают при 85—86° 12 мин. и получают 8,2 г метилового эфира ацетил-11-кето-18-изоолеанолевой к-ты (XV), т. пл. 306—307°. При гидрировании XV в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  с  $\text{PtO}_2$  высокой активности с выходом 85% образуется VII. При обработке VII надбензойной к-той (3-кратный избыток, 24 часа, 20°) получен метиловый эфир 12, 13-окиси-VII (XVI), т. пл. 269—271°,  $[\alpha]_D^{25} D + 66^\circ$ . Смесь 300 мг XVI и 4 капли эфира  $\text{BF}_3$  в 5 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  оставляют при 20° на 4 часа и получают 280 мг метилового эфира ацетил-12-кетодигидро-11-изоолеанолевой к-ты (XVI), т. пл. 278—279°,  $[\alpha]_D^{25} D + 61,3^\circ$ . XVI возвращается неизменным при кипячении 80 час. со смесью  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COONa}$ . Бромирование XVI протекает очень медленно по сравнению с IX и XI. Полученный бромкетон из XVI (неочищ.) имеет т. пл. 265—266°,  $[\alpha]_D^{25} + 50^\circ$ , и более устойчив к дегидробромированию, чем бромкетоны из IX и XI. Р-ция XVI с  $\text{SeO}_2$  протекает также очень медленно и не дает ни  $\delta$ -лактона, ни 11,12-енола. К р-ру 150 мг VII в 2 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  прибавляют по каплям 65 мг  $\text{Br}_2$  в 1 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и получают 108 мг лактона ацетил-12 $\alpha$ -бром-18-изоолеанолевой к-ты, т. пл. 290—292° (разл.),  $[\alpha]_D^{25} D + 119^\circ$ . Бромирование VI в аналогичных условиях дает лактон ацетил-12 $\alpha$ -бромолеанолевой к-ты, т. пл. 223,5—224°,  $[\alpha]_D^{25} D + 70^\circ$ . VIII в вышеприведенных условиях не реагирует с  $\text{Br}_2$ . XII получен по известному методу (см. ссылку выше) и имеет т. пл. 300—301° (из смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -циклогексан),  $[\alpha]_D^{20} - 69,5^\circ$ . При проведении р-ции с насыщ. 12-кетомом выделен 11,12-енол (енольная форма 11,12-дикетона), т. пл. 219—220°. Все  $[\alpha]_D$  измерены в  $\text{CHCl}_3$ . Приведены данные ИК-спектров полученных соединений.

С. Ананченко  
8178. К изучению лактеаса молочаев Канарских островов. XIII. Строение гандианола. Гонсалес, Бретон (Aportación al estudio del latex de las euphorbias canarias. XIII. Estructura del handianol. González A. G., Bretón C., An. Real soc. española fis. y quim., 1955, B51, № 7-8, 477—486 (исп.))

Изучены превращения гандианола (циклоартенола) (I) и его производных и показано, что I имеет строение

9,20-дигидропропан- $\Delta^{26}$ -ланостенола-3 $\beta$ . При действии HCl в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  на ацетат дигидрогандианола (II) происходит размыкание циклопропанового кольца и образуется смесь изомеров, из которой обработкой  $\text{CrO}_3$  (Marker и сотр., J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, 1368) выделен ацетат изодигидрогандианола (III), вероятно, идентичный ацетату  $\Delta^9$ -ланостенола-3 $\beta$ . В аналогичных условиях из ацетата I (IV) получен ацетат изогандиановой к-ты (V). При озонировании IV дает ацетон и формальдегид, а при окислении  $\text{CrO}_3$  образует ацетат гандиановой к-ты (VI).



Окисление III надбензойной к-той приводит к образованию ацетата 9,11-эпоксигандианола - 3 $\beta$  (VII), который при омылении серной кислотой превращается в ацетат  $\Delta^{27}$ -ланостадиевола-3 $\beta$  (VIII). При попытке изомеризации кольца A дигидрогандианола (IX) посредством  $\text{PCl}_5$  не выделено каких-либо определенных в-в. 2 г II в 15 мл 1%-ного р-ра HCl в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  нагревают 3 часа, выделяют смесь изомеров (A) с т. пл. 135—137° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), которая при обработке  $\text{CrO}_3$  в кипящей  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (30 мин.) дает III, т. пл. 164—166° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). К 1,0797 г смеси Ab  $\text{HCl}$  прибавляют 0,3395 г надбензойной к-ты в  $\text{CHCl}_3$ , через 47 час. (18°) получают с хорошим выходом VII, т. пл. 182—183° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). 0,8 г VII в 200 мл спирта и 25 мл 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  кипятят 72 часа, выделяют VIII. 2 г IX при действии  $\text{PCl}_5$  в петр. эфире (2 часа) дают после хроматографирования на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  неидентифицированное в-во с т. пл. 136—137°. IV при обработке  $\text{CrO}_3$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (10 мин. при 80°, кипячение 30 мин.) образует VI, т. пл. 205—206° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), который при омылении 3%-ным спирт. р-ром NaOH (кипячение 3 часа) превращается в гандиановую к-ту (X), т. пл. 223—224° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Окисление X посредством  $\text{CrO}_3$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (кипячение 30 мин.) приводит к кетогандиановой к-те, т. пл. 170—178° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 214—215°. При изомеризации VI (нагревание 3 часа с 1%-ным р-ром HCl в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) образуется V, т. пл. 225—226° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), который при омылении NaOH дает изогандиановую к-ту, т. пл. 259—261° (из сп.). При изомеризации IV посредством HCl в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  образуется смесь изомеров (Б), из которой при хроматографировании выделены  $\alpha$ -изогандианол, т. пл. 163—165°, и  $\beta$ -изогандианол, т. пл. 165—168°. При действии  $\text{CrO}_3$  на смесь Б (т. пл. 148—150°) образуются загрязненный V, т. пл. 208—211°, и нейтральное в-во с т. пл. 165—167° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Сообщение XII см. РЖХим, 1956, 32581.

8179. Тритерпеноиды. Часть I. Тритерпеноиды из плодов *Tabernaemontana heyneana* (Wall), (Syn) *Ervatamia heyneana*, T. Cooke. Часть II. Барринтогенол и барринтогенная кислота, два новых тритерпеноидных сапонина из *Barringtonia racemosa* Roxb. Ма дхаван-Пиллай (Triterpenoids. Part. I. Triterpenoids from fruits of *Tabernaemontana heyneana* (Wall) (Syn) *Ervatamia heyneana*, T. Cooke. Part. II. Barringtonenol and barringtonenic acid, two new triterpenoid saponins from *Barringtonia racemosa* Roxb. Madhavan Pillai K. S.), Bull. Centr. Res. Inst. Univ. Travancore, 1955, A 4, № 1, 27—34; 75—76 (англ.).

Часть I. Из плодов *Tabernaemontana heyneana* выделены три тритерпеноида:  $\alpha$ -амирин (I), таберинин (A) (II),  $\text{C}_{50}\text{H}_{90}\text{O}$ , и таберинин (B) (III),  $\text{C}_{50}\text{H}_{90}\text{O}_2$ . 900 г кожуры плодов, высушенной на воздухе, экстрагируют спиртом. Экстракт (350 г) извлекают петр. эфиром, а затем  $\text{CHCl}_3$ , остаток омыляют KOH. Кристаллизацией из спирта выделяют 3,7 г смеси с т. п. 180—181°, кото-

рая при ацетилировании дает 3,5 г смеси ацетатов с т. пл. 220—222°. Эту смесь хроматографируют на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Петр. эфиром вымывают 2,4 г ацетата I, т. пл. 224° (из сп.),  $[\alpha]^{27}_D + 76^\circ$  (с 0,62; хлф.). Омылением последнего получают I, т. пл. 183° (из ацетона),  $[\alpha]^{27}_D + 81^\circ$  (с 0,65; хлф.); бензоат I, т. пл. 193—194° (из сп.-эф.),  $[\alpha]^{27}_D + 93^\circ$  (с 0,53; хлф.). Из спиртового маточного р-ра выделяется еще 15,3 г смеси. Ацетилированием ее приготавливают 14,6 г смеси ацетатов, которую хроматографируют на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Петр. эфиром вымывают 3,69 г ацетата II, т. пл. 188—189° (из хлф.-ацетона),  $[\alpha]^{27}_D + 68^\circ$  (с 0,43; хлф.), омыление которого приводит к II, т. пл. 169—170° (из ацетона),  $[\alpha]^{27}_D + 69^\circ$  (с 0,68; хлф.); бензоат II, т. пл. 251° (из сп.-эф.),  $[\alpha]^{27}_D + 81^\circ$  (с 1,21; хлф.). Дальнейшим вымыванием петр. эфиром выделяют 3,5 г ацетата III, т. пл. 169—170° (из сп.-ацетона),  $[\alpha]^{27}_D + 54^\circ$  (с 0,42; хлф.), омылением которого получают III, т. пл. 162—163° (из ацетона),  $[\alpha]^{27}_D + 59^\circ$  (с 0,64; хлф.); бензоат III, т. пл. 187° (из сп.),  $[\alpha]^{27}_D + 79^\circ$  (с 0,97; хлф.).

Часть II. Из семян *Barringtonia racemosa* Roxb. извлекают смесь сапонинов (15%), из которой выделяют кристаллич. барринтоинин (название автора)  $[\alpha]_D + 11^\circ$  (вода). Гидролиз (36 час.) смеси сапонинов р-ром HCl (7%) в 50%-ном спирте приводит к смеси генинов, из которой изолированы барринтогенол (IV), т. пл. 290—291°,  $[\alpha]_D + 17,7^\circ$  (пиридин), и барринтогенная к-та (V), т. пл. 334°.  $[\alpha]_D + 72^\circ$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Тетраацетат IV, т. пл. 269—270°,  $[\alpha]_D + 15,2^\circ$  (пиридин); тетрабензоат IV, т. пл. 236—238°,  $[\alpha]_D + 9,9^\circ$  (пиридин). Диметиловый эфир V (VI), т. пл. 253—254°,  $[\alpha]_D + 63^\circ$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Диацетат V, т. пл. 334—335°,  $[\alpha]_D + 45,3^\circ$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ); дибензоат V, т. пл. 343—344°,  $[\alpha]_D + 20^\circ$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Восстановление IV и VI  $\text{LiAlH}_4$  приводит к известной ариоловой к-те (РЖХим, 1955, 37392). На этом основании, а также хим. превращений IV и V им приписаны соответственно структуры  $\Delta^{12}$ -олеанентетраола-2,3,23 (или 24), 28 и  $\Delta^{12}$ -олеанендиол-2,3-дикарбоновой 23 (или 24), 28 к-ты. Г. Сегаль

8180. Синтез стероидных соединений и родственных им веществ. XXXI. Конденсация галоидопроизводных аллильного типа с циклическими 1,3-дикетонами и внутримолекулярная циклизация (с выделением воды) образующихся при этом соединений. Назаров И. Н., Ананченко С. Н., Торгов Н. В., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 3, 819—832

С целью нахождения новых путей для построения полицикл. систем, родственных стероидам, изучена р-ция конденсации аллильных галоидопроизводных 2-метил-4-бромбутена-2 (I), 2-метил-4-хлорбутена-2 (II), бромистого кротила (III) и 1,3-дихлорбутена-2 (IV) с Na-производными ацетоуксусного эфира (V), метилацетоуксусного эфира (VI), дигидрорезорцина (VII), метилдигидрорезорцина (VIII) и исследована возможность циклизации получающихся при этом продуктов. При конденсации I с V получается с выходом 66%  $\gamma$ , $\gamma$ -диметилаллил-ацетоуксусный эфир (IX) и 5% этилового эфира ди-( $\gamma$ , $\gamma$ -диметилаллил)-ацетоуксусной к-ты (X). При аналогичной конденсации II с V выход IX снижается до 40%. Конденсация I с VI дает с выходом 75% этиловый эфир метил- $\gamma$ , $\gamma$ -диметилаллилацетоуксусной к-ты (XI), замена I на II снижает выход XI до 45%. При конденсации I с VII выделено два продукта — 2-( $\gamma$ , $\gamma$ -диметилаллил)-циклогександион-1,3 (XII) с выходом 40% и 1-( $\gamma$ , $\gamma$ -диметилаллилокси)- $\Delta^4$ -циклогексанон-3 (XIII) с выходом 17%. При конденсации VII с II выход XII падает до 12%, а выход XIII возрастает до 31%. Конденсация III с VIII проходит лишь в водно-диоксановой среде в присутствии KOH, при этом с выходом 27% образуется 2-метил-2-кротилциклогек-

сандион-1,3 (XIV). Аналогично протекает конденсация VIII с IV, при этом с выходом 35% образуется 2-метил-2-(γ-хлоркритил)-циклогександион-1,3 (XV). При конденсации VIII с I с выходом 67% образуется 2-метил-2-(γ,γ-диметилалил)-циклогександион-1,3 (XVI). При проведении этой конденсации с II или в водно-диоксановой среде выход XVI снижается до 33—36%. При действии 75%-ной  $H_2SO_4$  IX циклизуется в дигидро-м-кислот (XVII), строение которого доказано превращением в 1,3-диметил-2-нитробензол (XVIII). При нагревании XII в вакууме в присутствии  $P_2O_5$  с выходом 77% образуется 2,2-диметил-Δ<sup>4a,8a</sup>-тетрагидрохроманон-5 (XIX). Осуществить циклизацию XIV и XV при нагревании (120—160°) с  $P_2O_5$  не удалось, вероятно, вследствие *транс*-расположения  $CH_3$ -групп в критильном радикале по отношению к карбонилу циклогексанового кольца. При нагревании XVI в вакууме в присутствии  $P_2O_5$  с выходом 30% получается 6,9-диметил-1-кето-Δ<sup>4(10),5</sup>-гексагидронафталин (XX), строение XX доказывалось восстановлением его по Кижнеру в 6,9-диметил-Δ<sup>4(10),5</sup>-гексагидронафталин (XXI) с последующим дегидрированием в 2-метилнафталин (XXII). Расположение двойных связей в XX принято на основании аналогии XX при р-ции с малеиновым ангидридом с абиетиновой к-той. Показано также, что евольные эфиры VIII выступают в р-цию с  $CH_3MgI$  с образованием 2,3-диметил-Δ<sup>2</sup>-циклогексенон-1 (XXIII). В 50 г диметилвинилкарбинола пропускают  $HBr$  при 0° до привеса 50 г, получают 66 г I, т. кип. 61—63°/67 мм,  $n_D^{20}$  1,4900. К р-ру  $C_2H_5ONa$  (из 4,6 г Na и 56 мл абс. сп.) прибавляют 26 г V, смесь перемешивают 1 час при 20°, прибавляют (15 мин.) 38 г I, перемешивают 1 час при 20° и затем кипятят 1 час, получают 27 г IX, т. кип. 112—114°/8 мм, 86°/1 мм,  $n_D^{15}$  1,4529,  $d_4^{20}$  0,9751, и 3 г X, т. кип. 128—130°/1 мм,  $n_D^{15}$  1,4700,  $d_4^{20}$  0,9544. Конденсацию V с II проводят также, исходя из 18 г V и 18 г II, только реакционную смесь кипятят 2,5 часа; получают 11 г IX. Смесь 15 г IX и 22,5 г 75%-ной  $H_2SO_4$  перемешивают 15 мин., получают 1,5 г XVII, т. кип. 129—130°,  $n_D^{15}$  1,4430,  $d_4^{20}$  0,8283. Смесь 0,9 г XVII, 6,5 г 56%-ной  $HNO_3$  и 19,4 г конц.  $H_2SO_4$  нагревают 5 мин. при 50°; после обычной обработки получают 0,2 г XVIII, т. пл. 74—75°. К р-ру  $C_2H_5ONa$  (из 4,6 г Na и 56 мл абс. сп.) прибавляют 28,8 г VI, кипятят смесь 1 час, после чего в течение 15 мин. прибавляют 33 г I, смесь перемешивают 1 час при 20° и 2 часа при 100°, получают 31 г XI, т. кип. 112—114°/8 мм, 94,5°/1,5 мм,  $n_D^{15}$  1,4515,  $d_4^{20}$  0,9616. Конденсацию VI с II проводят также, исходя из 20 г VI и 18 г II, только реакционную смесь кипятят 2,5 часа; получают 13 г XI. Попытки осуществить циклизацию XI в разных условиях были безуспешны. Смесь р-ра  $CH_3ONa$  (из 3,1 г Na в 34 мл  $CH_3OH$ ) и 15 г VII кипятят 15 мин., охлаждают и в течение 15 мин. прибавляют 22 г I; смесь перемешивают при 20° 1 час, отгоняют спирт и экстрагируют остаток 200 мл 3%-ного р-ра KOH, из водн. фракции (при подкислении) получают 9,5 г XII, т. пл. 140°; из эфирного экстракта выделяют 4,2 г XIII, т. кип. 94—95°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5010,  $d_4^{20}$  1,0212. При действии на XIII 3%-ной HCl при 20° выделяется VII, т. пл. 100—101°. Конденсацию VII с II и разделение продуктов проводят также, исходя из 5 г VII и 6 г II, только реакционную смесь кипятят 1 час; получают 1 г XII и 2,5 г XIII. Смесь 9 г XII и 0,6 г  $P_2O_5$  нагревают в вакууме 100 мин при 116—120° (1,5 часа) до тех пор, пока  $n_D$  смеси не перестает изменяться (1,5260), получают 7 г XIX, т. кип. 93—94°/2 мм,

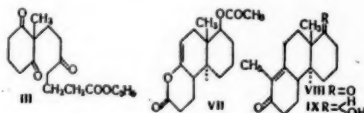
$n_D^{20}$  1,5220,  $d_4^{20}$  1,0930; семикарбазон, т. пл. 219° (разл.; из сп.-диоксана); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 240—241°. К р-ру 20 г VIII в смеси 9 г KOH и 40 мл воды прибавляют 22 г III в 50 мл диоксана, перемешивают 30 мин. при 20° и 1,5 часа при 100° и получают 7,5 г XIV, т. кип. 100—100,5°/2 мм,  $n_D^{21}$  1,4878,  $d_4^{20}$  1,0265. Гидрированием 3 г XIV в спирте с  $PtO_2$  получают 2,5 г 2-метил-2-бутилциклогександиона-1,3, т. кип. 94—95°/2 мм,  $n_D^{21}$  1,4732. К р-ру 31,5 г VIII, 14 г KOH и 60 мл воды прибавляют 33 г IV в 60 мл диоксана, смесь нагревают 2 часа при 100°, получают 18,6 г XV, т. кип. 127—129°/2,5 мм,  $n_D^{20}$  1,5060,  $d_4^{20}$  1,1476. Аналогично получению XV из 37,8 г VIII и 46 г I получают 39 г XVI, т. кип. 108—110°/3 мм, т. пл. 40—41°,  $n_D^{20}$  1,4908. Циклизация 10 г XVI с 0,6 г  $P_2O_5$  (при 100 мм, 116—120°, 1,5 часа) дала 3 г XX, т. кип. 97—100°, т. пл. 50—51°,  $n_D^{20}$  1,5280; семикарбазон, т. пл. 193—194°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 137—138° (из сп.-бzl.). Смесь 5 мл диэтиленгликоля, 1,6 г XX, 1,5 мл  $NH_2 \cdot NH_2 \cdot H_2O$  и 1,5 мл спирта нагревают 1 час при 100°, добавляют диэтиленгликолят Na (из 0,6 г Na и 10 мл диэтиленгликоля), в течение 2 час. поднимают т-ру с 120 до 190° и нагревают при 190° еще 6 час.; после обычной обработки выделяют 1 г XXI, т. кип. 107,5—108°/15 мм,  $n_D^{20}$  1,5048. Смесь 1 г XXI, 15 мл  $C_6H_6$  и 0,5 г 10%-ного Pd/C нагревают 21 час. при 360—370° (атмосфера  $N_2$ ), выделяют 0,23 г XXII, т. кип. 117—118°/18 мм,  $n_D^{20}$  1,5750; пикрат, т. пл. 114—115°. Смесь 1 г XX, 0,5568 г малеинового ангидрида и 6 мл  $C_6H_6$  нагревают 4,5 часа при 200° в присутствии следов пирогаллола, получают 0,54 г аддукта (XXIV), т. пл. 159—160° (из смеси ацетон-н-гептан, 1:3). XX не реагирует с малеиновым ангидридом при 20° в течение 3 дней и при 170° в течение 3 час. При омылении XXIV 5%-ным-ром NaOH (100°, 2 часа) образуется соответствующая к-та, которая при нагревании >100° превращается в ангидрид. Смесь 20 г VIII и 80 г  $(CH_3CO)_2O$  нагревают 2 часа при 100°, получают 20,5 г енолацетата VIII (XXV), т. кип. 88—89°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,4895,  $d_4^{20}$  1,1067. XXV легко гидролизруется при 20° как 8%-ной HCl, так и 10%-ным р-ром KOH, давая VIII. К р-ру  $CH_3MgI$  (из 6,4 г Mg, 40 г  $CH_3J$  и 200 мл эф.) прибавляют (40 мин.) 11,4 г XXV в 50 мл эфира, смесь нагревают 2 часа при 35—40° и после обычной обработки получают 3,5 г XXIII, т. кип. 78—78,5°/8 мм,  $n_D^{20}$  1,4995,  $d_4^{20}$  0,9695; семикарбазон, т. пл. 228—230°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 170°. Гидрирование 2,25 г XXV в спирте с  $PtO_2$  привело к 1,4 г 2,3-диметилциклогексанона-1, т. кип. 63—63,5°/15 мм,  $n_D^{20}$  1,4510, семикарбазон, т. пл. 201—202°. Сообщение XXX см. РЖХим, 1956, 47077. С. Апанченко

8181. Стероиды. Часть V. Трициклические промежуточные соединения для синтеза D-гомостероидов. Чаудхури, Мукхарджи (Steroid compounds. Part V. Tricyclic intermediates for the synthesis of D-homosteroids. Chaudhuri N. K., Mukharji P. C.), J. Indian Chem. Soc., 1956, 33, № 2, 81—89 (англ.).

Этиловый эфир 6-пиперидино-4-кетокпроновой к-ты (I), синтезированный по р-ции Манниха, вводился в конденсацию с 1-метилциклогександионом-2,6 (II), и получающийся 1-метил-1-(3'-кето-6'-карбетоксигексил)-циклогександион-2,6 (III) циклизовался с образованием 9-метил-4-(β-карбетоксигексил)-Δ<sup>4</sup>-3,8-дикетокталлина (IV). Гидрирование IV и омыление полученного 9-метил-4-(β-карбетоксигексил)-3,8-дикетокталлина (V) привели к изомерным *цис*- и *транс*-β-(9-метил-3,8-дикетокталлил-5)-пропионовым к-там (VI и VIa). *Транс*-кислота VI



превращалась в еноллактон енолацетата (VII), который при действии  $C_2H_5MgBr$  и при последующей циклизации дал 8,11-диметил- $\Delta^{8(14)}$ -1,7-дикетододекагидрофенантрен (VIII). Наконец, последовательным восстановлением и окислением VIII получен 8,11-диметил- $\Delta^{8(14)}$ -4-оксид-7-кетододекагидрофенантрен (IX). Конденсация II с диметиламинобутанолом (X) приводит, в зависимости от условий, или к  $\beta$ -(2,5-диметил- $\Delta^1$ -циклогексенон)-пропионовой к-те (XI) или к 9-метил-1,6-дикето- $\Delta^{5(10)}$ -окталину (XII). Также и при конденсации I и II может образовываться дикарбоновая к-та (XIII), строение которой выведено по аналогии с XI. Обработ-



ка 34 г этил- $\gamma$ -кетозантоата  $C_8H_9O_4Na$  в эфире (20°, 3 часа, 36°, 1 час) привела к 20 г II, т. пл. 208—209°. По методу, описанному ранее (J. Indian Chem. Soc., 1952, 29, 336) из 39 г  $\gamma$ -ацетомасляной к-ты,  $C_5H_9NH_2$  и  $CH_3O$  было получено 34—35 г хлоргидрата 6-пиперидино-4-кетокaproновой к-ты, т. пл. 158—159°, этерифицированный в I. После обработки 6,3 г II  $CH_3ONa$  (из 1,2 г Na) в  $CH_3OH$  (20°, а затем 15° йодметилата I (из 15 г I) в  $CH_3OH$  (0°, 3 часа, 20°, 12 час., 100°, 1 час) смесь разделялась на нейтр. и кислотную фракции с помощью  $NaHCO_3$ . Из нейтр. фракции выделен исходный II, т. пл. 208—209°, и некристаллизующийся продукт, который далее не исследовался. Из кислотной фракции выделена XIII, т. пл. 141—142° (из воды). Смесь 12,6 г II, 30 г I и 10 мл пиридина кипятили в  $C_6H_6$  (5 час.) и подкисляли HCl (к-той), при фильтровании выделен II, а из фильтрата получено 12 г III, т. кип. 185—190°/1 мм; трисемикарбазон, т. пл. 203—209° (из сп.), и 5% XIII, т. пл. 141—142°. 7,4 г III при кипячении с (*трет*- $C_4H_9O$ ) $_3Al$  в  $C_6H_6$  (40 час.,  $N_2$ ) дали 1,8 г IV, т. кип. 172—175°/1 мм; бис-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 185—186° (из этилацетата). Аналогично, кипячение 7,4 г III с пиперидином и лед.  $CH_3COOH$  в  $C_6H_6$  с отделением воды (40 час.  $N_2$ ) привело также к 2 г IV, т. кип. 172—176°/1 мм. Путем гидрирования 10 г IV на Pd на угле (20°, 10 час.) было получено 9 г V, т. кип. 170—172°/1 мм, который (8 г) обрабатывался 5%-ным NaOH (20°, 90 мин.; короткий период при 80°) и полученная смесь к-т кристаллизовалась из эфира. Выделено 3,4 г VIa, т. пл. 134—135° (из эф.), а из маточного р-ра путем этерификации, возгонки и омыления выделено 1,5 г VI, т. пл. 123—124° (из ацетона-эф.). Кипячение 2,5 г VIa с  $(CH_3CO)_2O$  и  $CH_3COCl$  (50 час.,  $N_2$ ) превратило его в VII, выход 1,8 г, т. кип. 180—185°/1 мм, из 1,7 г которого при действии  $C_2H_5MgBr$  в эфире (20°, 12 час.) и разложении  $CH_3COOH$  и HCl (к-той) ( $N_2$ , 20°, 48 час.) получено 0,6 г VIII, т. пл. 135—136° (из эф.). Наконец, 300 мг VIII при восстановлении  $NaBH_4$  в 70%-ном  $C_2H_5OH$  (0°, 20°, 12 час.), обработке  $MnO_2$  в  $CHCl_3$  (20°, 12 час.) и пропускании через  $Al_2O_3$  дали IX, т. пл. 132—133°. Действием  $CH_3ONa$  в  $CH_3OH$ , а затем йодметилата X (из 10 г X) на 6,3 г II (20°, 12 час., 75°, 1 час) получено 2 г нейтр. продукта с т. кип. 120—135°/1 мм, и 4,0 г XI, т. пл. 46—47°; семикарбазон, т. пл. 201—203° (из водн. сп.); 2,4-динитрофенилгидразон этилового эфира XI т. пл. 101—102°. Если перед добавлением йодметилата вводится (*трет*- $C_4H_9O$ ) $_3Al$  (10 г), то образуется нейтр. фракция (7 г), из которой выделено 3 г продукта с т. кип. 115—120°/1 мм и 3 г продукта с т. кип.

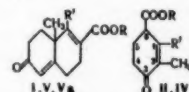
128—132°/1 мм. Путем хроматографирования последнего на  $Al_2O_3$  получено 2 г XII, т. пл. 48—49° (из эф.-пептр. эф.); биссемикарбазон, т. пл. 244—245° (из сп.). Кипячение 6,3 г II с X, пиперидином в  $C_6H_6$  позволило получить 1,3 г II и 3,5 г XII, т. пл. 48—49° (из эф.-пептр. эф.); биссемикарбазон, т. пл. 244—245°. В статье приводятся спектральные характеристики веществ. Часть IV см. РЖХим, 1956, 45999.

А. Камерницкий

8182. Стероиды. Часть VI. Некоторые эксперименты по синтезу 11-кетостероидов. Мухардж (Steroid compounds. Part VI. Some experiments towards the synthesis of 11-ketosteroids. M u k h a r d j i P. C.), J. Indian Chem. Soc., 1956, 33, № 2, 99—110 (англ.)

9-метил-1-фурил- $\Delta^{1,5(10)}$ -6-кетогексалинкарбоновая-2 к-та (I) может быть использована путем раскрытия фуранового кольца для синтеза 11-кетостероидов. С целью получения I исследовалась конденсация этилового эфира 2-метил-1-фурил- $\Delta^1$ -циклогексенон-3-карбоновой-6 к-ты (II) с  $CH_2 = CHCOCH_3$  (III). Предварительно была изучена конденсация этилового эфира 1,2-диметил- $\Delta^1$ -циклогексенон-3-карбоновой-6 к-ты (IV) с  $CH_3J$  и III. При этом оказалось, что присоединение как  $CH_3J$ , так и III к IV идет в  $C_{(2)}$  и  $C_{(6)}$  с приблизительно равной легкостью. Однако, в противоположность этому, из р-ции II с III были выделены только продукты присоединения III по  $C_{(6)}$ .

I R = H, R' =  $C_2H_5O$ ; II R =  $C_2H_5$ , R' =  $C_2H_5O$ ; IV R =  $C_2H_5$ , R' =  $CH_3$ ; V R = H, R' =  $CH_3$ ; Va R = R' =  $CH_3$



Обработка 36,4 г этилового эфира 1-метил- $\Delta^1$ -циклогексенон-3-карбоновой-6 к-ты  $C_8H_9O_4Na$  (из 4,7 г Na) в  $C_2H_5OH$  (0°, 30 мин.), затем 45 г  $CH_3J$  (0°, 2 часа, 78°, 1 час) привела к 34 г IV, т. кип. 105—106°/2 мм, семикарбазон, т. пл. 206° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 133° (из сп.). Смесь 15 г IV и *трет*- $C_4H_9OK$  (из 3,2 г K и 100 мл  $C_2H_5OH$ ) (30 мин.,  $N_2$ ) конденсировалась с 12 г  $CH_3J$  (0°, 12 час.,  $N_2$ ), кипятилась после добавления 6 г  $CH_3J$  (2 часа) и упаривалась. Полученное масло с т. кип. 105—107°/1,5 мм омылило 10%-ным спирт. KOH (6 час.,  $N_2$ ) и нагревают с HCl, после чего разделяют на кислотную и нейтр. фракции. Из последней выделено 4 г 1,2,3-триметил- $\Delta^2$ -2-циклогексенона-4, т. кип. 95—98°/16 мм; семикарбазон, т. пл. 210° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 165° (из сп.). Из кислотной части получено 8 г 1,2,2-триметил- $\Delta^{1(6)}$ -циклогексенон-3-карбоновой-6 к-ты, т. пл. 120° (из этилацетата-пептр. эф.). Метилловый эфир ( $CH_3OH$ ,  $H_2SO_4$ , 12 час.), т. кип. 125—127°/10 мм; семикарбазон, т. пл. 143,5° (из водн.  $CH_3OH$ ). Конденсация 39,3 г IV и 15,5 г III с *трет*- $C_4H_9OK$  (из 1,1 г K) (0°, 20°, 12 час.,  $N_2$ ) привела, после нейтр.-ции  $CH_3COOH$ , выделения эфиром и разгонки к 13 г IV, т. кип. 100—130°/0,2 мм, 105—108°/0,15 мм, и 20 г смеси с т. кип. 140—160°/0,2 мм, 147—152°/0,15 мм, которая (29 г) была обычным образом омылена водно-метанольным KOH (75—80°), нагрета с HCl (к-той) (30—40 мин.) и разделена на кислотную и нейтр. фракции, состоявшие из 12 г 1,9-диметил- $\Delta^{1,5(10)}$ -6-кетогексалинкарбоновой-2 к-ты V, т. пл. 162° (из этилацетата- $CH_3OH$ ). Метилловый эфир V (Va), т. кип. 135°/0,2 мм; семикарбазон Va, т. пл. 214° (из  $CH_3OH$ ); 2,4-динитрофенилгидразон Va, т. пл. 149—150° (из  $CH_3OH$ - $CHCl_3$ ), и 8 г 1,7-диметил- $\Delta^{1(9)}$ -7-кетогексалина (VI), т. кип. 114—116°/0,7 мм, т. пл. 44° (из эф.-пептр. эф.); семикарбазон VI, т. пл. 233° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон VI, т. пл. 215° (из сп.- $CHCl_3$ ). Восстановление  $LiAlH_4$  и де-гидрогенизация на Pd на угле (220—280°, 1,5 часа) пре-

вратило VI в 1,7-диметилнафталин; пикрат, т. пл. 120—121° (из сп.). Обработка 15 г 2,3-диметил- $\Delta^2$ -циклогексана  $\text{HCOOC}_2\text{H}_5$  (18 г) и  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$  (0°, 12 час.,  $\text{N}_2$ ), а затем III (7 г) и *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$  (из 0,6 г K) (12 час.) привела к 18 г продукта, циклизированного КОН в водн. диоксане (20°, 12 час.) в 1,2-диметил- $\Delta^{1,8(0)}$ -6-кетогексалин, т. кип. 110—112°/0,3 мм, т. пл. 45,5° (из эф.-петр. эф.), отличный от VI. Семикарбазон, т. пл. 237°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 213,5°. Путем взаимодействия 4,6 г этилового эфира 2-фурилуксусной к-ты (VII), 2 г III и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  (в абс.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  вначале при 0°, затем 20°, 12 час.,  $\text{N}_2$ ) получено 5,1 г этилового эфира 2-фурилциклогексанол-2-он-4-карбоновой-1 к-ты (VIII), т. пл. 98° (из эф.-петр. эф.). При действии на 5 г VIII  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  (из 0,12 г Na) в абс.  $\text{C}_6\text{H}_6$  (20°, 12 час., 80°, 1,5 часа,  $\text{N}_2$ ) и нейтр-ции  $\text{CH}_3\text{COOH}$  образовывалось 3,5 г этилового эфира 2-фурилциклогексенон-4-карбоновой-1 к-ты (IX), т. кип. 148—152°/0,6 мм, 125°/0,1 мм; 2,4-динитрофенилгидразон IX, т. пл. 138° (из сп.- $\text{CHCl}_3$ ); семикарбазон IX, т. пл. 178° (из сп.). Непосредственно 148 г VII, 68 г III,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  (из 3,2 г Na) (20°, 12 час.,  $\text{N}_2$ ) и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  (из 2,5 г Na) в  $\text{C}_6\text{H}_6$  (80°, 3 часа,  $\text{N}_2$ ) дали 120 г IX, т. кип. 158—162°/1 мм. Обработка 21 г IX  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  (из 2,1 г Na) в абс.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (0°,  $\text{N}_2$ ) и затем 28 г  $\text{CH}_3\text{I}$  (0°, 1,5 часа, 80°, 2 часа) привела к 18 г II, т. кип. 150—152°/0,7 мм, 123—125°/0,2 мм; 2,4-динитрофенилгидразон II, т. пл. 140°; семикарбазон II, т. пл. 191°. Конденсация 20 г II с 6,5 г III проводилась при помощи *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$  (из 0,56 г K) в эфире *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  (вначале при 0°, затем 20°, 12 час.) и привела к 10 г II, т. кип. 140—170°/0,2 мм (т-ра бани) и 10 г продукта с т. кип. 180—210°/0,2 мм (т-ра бани) (при повторной перегонке 180—190°/0,2 мм), который был омылен кипячением с водно-метанольным КОН (10 час.,  $\text{N}_2$ ), причем получены нейтр. (7 г) и кислотная (3 г) фракции. Из последней выделена 1-метил-3-( $\gamma$ -кетобутил)-2-фурил- $\Delta^1$ -циклогексенон-6-карбоновая-3 к-та (X), т. пл. 228—229° (разл.), а первая при дальнейшем омылении также дала с 1,5 г X, т. пл. 233° (разл., из этилацетата- $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3\text{ONa}$ ), метилового эфира X (с  $\text{CH}_2\text{N}_2$ ) — масло. В статье приводятся спектральные характеристики полученных веществ. А. Камерницкий

**8183. Аналоги кортикоидных гормонов. Кларк, Хауэ** (Analogues of cortical hormones. Clark Edward R., Howes J. G. B.), J. Chem. Soc., 1956, May, 1152—1158 (англ.)

Синтезированы аналоги 11-дегидрокортикостерона — 2-(3'-ацетоксиацетонил)-циклопентанон-1 (I) и 2-(3'-ацетоксиацетонил)-5-(*n*-метоксифенил)-циклопентанон-1 (II). I не обладает физиологич. активностью при дозе 10 мг на 17—20 г веса мыши. 75 г 1,3-дихлорацетона (III) обрабатывают 70 г безводн.  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , продукт р-ции фракционируют и получают III, выход 3,8 г, т. кип. 78—84°/10 мм, 1-ацетокси-3-хлорацетон (IV), выход 30,7 г, т. кип. 100—103°/10 мм, и 1,3-диацетоксиацетон, выход 23,7 г, т. кип. 118—122°/8 мм, т. пл. 47° (из петр. эф.). 5 г IV обрабатывают (~20°, 12 час.) 6 г NaI в 25 мл безводн. ацетона, р-ритель отгоняют в вакууме и из остатка извлечением эфиром выделяют 1-ацетокси-3-йодацетон (V), выход 8,5 г. V при т-ре выше 60° разлагается с выделением  $\text{I}_2$ . Р-р 25,8 г ди-*трет*-бутилового эфира адипиновой к-ты (VI) в 30 мл безвод.  $\text{C}_6\text{H}_6$  прибавляют к кипящей суспензии  $\text{NaNH}_2$  (из 3,3 г Na) в 100 мл безводн.  $\text{C}_6\text{H}_6$ , нагревают 5 час., разлагают разб.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и из органич. слоя выделяют *трет*-бутиловый эфир циклопентанон-2-карбоновой-1 к-ты (VII, к-та VIII), выход 14,7 г, т. кип. 107—109°/14 мм; семикарбазон, т. пл. 155° (из разб. сп.). При проведении р-ции в присутствии Na (3,3 г) получен лишь 10 г VII, 10,65 г VII прибавляют по каплям в атмосфере  $\text{N}_2$  к суспензии  $\text{NaNH}_2$  (из 1,35 г Na) в 125 мл безводн.

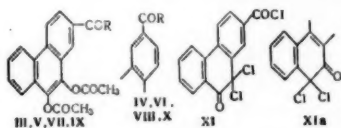
$\text{C}_6\text{H}_6$ , кипятят 8 час., добавляют при охлаждении V (из 8,8 г IV), перемешивают 5 час. при 0° и 16 час. при 20°, выливают в воду и из органич. слоя выделяют *трет*-бутиловый эфир 1-(3'-ацетокси-ацетонил)-циклопентанон-2-карбоновой-1 к-ты (IX, к-та X), выход 8,9 г, т. кип. 137—147°/0,04 мм. Перегонка IX при 15 мм сопровождается декарбоксилированием с образованием I, т. кип. 89—96°/0,04 мм. Аналогично из этилового эфира VIII (XI) получают этиловый эфир X (XII), выход 72%, т. кип. 125—126°/0,05 мм. XII получен также из XI и IV, выход 9%. IX (8,1 г) декарбоксилируют нагреванием 3 часа с 0,2 г *n*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  в 30 мл безводн.  $\text{C}_6\text{H}_6$  и получают I, выход 3,6 г, т. кип. 92—104°/0,05 мм; дисемикарбазон, т. пл. 187° (разл., из сп.). 3 г XII встряхивают 40 час. при ~20° в атмосфере  $\text{N}_2$  с р-ром 1,25 г КОН в 12,5 мл воды, промывают эфиром, подкисляют HCl (к-той), упаривают в вакууме и экстракцией остатка ацетоном получают в-во, которое при обработке (24 часа) 14 мл смеси  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  (1:1) дает I, выход 0,6 г, т. кип. 101—104°/0,07 мм. Для синтеза II окислением  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$  получают  $\gamma$ -хлормасляную к-ту (XIII), выход 50—77,5%, т. кип. 116—118°/14 мм; этиловый эфир XIII (XIV), выход 81%, т. кип. 63—66°/6 мм. XIV получен также при нагревании  $\gamma$ -бутиролактона в абс. спирте, насыщ. HCl, выход 85%. Действием NaI на XIV в сухом ацетоне дает этиловый эфир  $\gamma$ -йодмасляной к-ты (XV), т. кип. 94—99°/14 мм. 100 г *n*- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  (XVI) прибавляют к р-ру  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  (из 8,6 г Na и 400 мл сп.) при 60°, охлаждают до -15°, добавляют 160 г XV, смесь перемешивают 6 час. при охлаждении, 36 час. при 20° и 15 мин. при 45°, выливают в воду, извлекают  $\text{C}_6\text{H}_6$ , фракционируют и получают XV, выход 72 г, XVI, выход 15 г, и смесь триэтилового эфира 1-(*n*-метоксифенил)-бутантрикарбоновой 1,4,4 к-ты (XVII) и диэтилового эфира 5-этоксип-1-(*n*-метоксифенил)-пентанон-2-дикарбоновой-1, 4 к-ты (XVIII), выход 70%, т. кип. 155—180°/0,03 мм. Смесь XVII и XVIII кипятят 3 часа с 1 л 10%-ного спирта. Р-ра КОН, выливают в воду (1 л), нейтрализуют HCl (к-той), упаривают до объема 500 мл, на следующий день отфильтровывают осадок и извличением его ацетоном выделяют  $\alpha$ -(*n*-метоксифенил)-адипиновую к-ту (XIX), выход 73%, т. пл. 139—140° (из  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ ); фильтрат упаривают и из остатка (27,5 г) после этерификации выделяют 14,5 г XVI и 6,5 г *n*- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ . При кипячении 3 часа 33 г XIX в 120 мл абс.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , насыщ. HCl получают диэтиловый эфир XIX (XX), выход 38 г, т. кип. 150—152°/0,002 мм. 5,0 г XIX и 7,2 г  $\text{SOCl}_2$  нагревают 4 часа при 55—60°, отгоняют в токе  $\text{N}_2$  избыток  $\text{SOCl}_2$ , остаток растворяют в 10 мл безводн.  $\text{C}_6\text{H}_6$ , прибавляют за 45 мин. к смеси 7,4 г безводн. *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  и 4,8 г  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ , нагревают 1 час при 50° и получают 6,1 г ди-*трет*-бутилового эфира XIX (XXI), который очищают перегонкой при 1·10<sup>-5</sup> мм и т-ре бани 112—115°, выход 3,3 г, т. пл. 51°. Смесь 13,3 г XXI,  $\text{NaNH}_2$  (из 1,05 г Na) в 100 мл безводн.  $\text{C}_6\text{H}_6$  перемешивают 3 часа при 45° и 3 часа при 75°, охлаждают, добавляют V (из 6,75 г IV), перемешивают 3 часа при 0° и 18 час. при ~20°, обрабатывают и декарбоксилируют как при получении I, получают 2,3 г II, очищ. хроматографией на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из смеси  $\text{C}_6\text{H}_6$ -ацетона (4:1) и перегонкой при 1·10<sup>-6</sup> мм при т-ре бани 135°. Аналогично из 8 г XX получают этиловый эфир 1-(3'-ацетокси-ацетонил)-3-(*n*-метоксифенил)-циклопентанон-2-карбоновой-1 к-ты (XXII), выход 45%, очищ. хроматографией на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из смеси  $\text{CH}_3\text{OH-C}_6\text{H}_6$  (1:5). Получить II из XXII в условиях превращения XII в I не удалось. 8 г XX и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  (из 1,2 г Na) в 90 мл безводн.  $\text{C}_6\text{H}_6$  кипятят 3 часа в атмосфере  $\text{N}_2$  и получают этиловый эфир 3-(*n*-метоксифенил)-циклопентанон-2-карбоновой-1 к-ты (XXIII), очищ. перегонкой при 1·10<sup>-5</sup> мм и т-ре бани 120—140°, выход 4 г; семикарбазон, т. пл. 133° (из 60%-

ного сп.). 10 г XXIII и 0,9 г порошкообразного Na в 50 мл  $C_6H_6$  кипятят до растворения Na (36 час.), добавляют 5,5 г  $CH_3I$ , кипятят еще 30 час. и получают этиловый эфир 3-(*n*-метоксифенил)-1-метилциклопентанон-2-карбоновой-1 к-ты (XXIV), выход 6,3 г (перегнан при 1-10  $^{-5}$  мм и т-ре бани 136—140°). Р-р 10 г 1-метилциклопентанон-2-карбоновой-1 к-ты в 30 мл безводн.  $CCl_4$  кипятят 18 час. с 10,5 г  $(CH_3CO)_2NBg$  при освещении лампой (100 ст) и получают 3-бром-1-метилциклопентанон-2-карбоновую-1 к-ту (XXV), выход 10,3 г, т. кип. 126—127°/7 мм. Получать XXIV при р-ции XXV с аниолом в присутствии  $AlCl_3$  не удалось. Проверены возможные пути синтеза XIX. При взаимодействии 3-бромциклогексена-1 и *n*- $CH_3OCH_2CH_2MgBr$  (XXVI) получают смесь *n*-метоксифенилциклогексенов, т. кип. 140°/9 мм, которая при окислении  $KMnO_4$  в водн. ацетоне дает смесь XIX и 8-анизоилвалерьяновой к-ты (XXVII). Из циклогексена-1 и XXVI получают 1-(*n*-метоксифенил)-циклогексен-1, т. кип. 153—156°/10 мм, т. пл. 37° (из петр. эф.). Р-р 15 г 2-хлорциклогексана-1 в 25 мл абс. эфира прибавляют по каплям к р-ру XXVI (из 21,3 г *n*- $BrCH_2CH_2OCH_3$  и 3 г Mg) в 45 мл абс. эфира, отгоняют эфир, добавляют 60 мл безводн.  $C_6H_6$ , смесь кипятят 12 час. и получают 2-(*n*-метоксифенил)-циклогексанон-1 (XXVIII), выход 7 г, т. кип. 130—134°/0,05 мм, т. пл. 89,5—90° (из петр. эф.). 1 г XXVIII окисляют 1,6 г  $KMnO_4$  в водн. ацетоне в присутствии 0,6 г  $MgSO_4$  при т-ре 60° и получают 0,9 г XXVII, т. пл. 127—127,5° (из бал.). В. Коптиг

#### 8184. Синтетические аналоги кортикоидных гормонов.

III. Оксиметил-9,10-диацетоксифенантрилкетон. Клэцел, Пандит (Synthetic analogs of cortical hormones. III. Hydroxymethyl 9,10-diacetoxypheanthryl ketones. Kloetzel Milton C., Pandit Upendra K.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 7, 1412—1413 (англ.).

Восстановительным ацетилированием фенантренин-карбоновой-2 к-ты (I) и фенантренин-карбоновой-3 к-ты (II) получены соответственно 9,10-диацетоксифенантренин-карбоновой-2 к-та (III) и 9,10-диацетоксифенантренин-карбоновой-3 к-та (IV). Хлорангидриды III и IV превращены соответственно в диазометил-9,10-диацетоксифенантрилкетон (V) и диазометил-9,10-диацетоксифенантрилкетон (VI), образующие при действии разб.  $H_2SO_4$  оксиметил-9,10-диацетоксифенантрилкетон (VII) и оксиметил-9,10-диацетоксифенантрилкетон (VIII). При нагревании V или VI с лед.  $CH_3COOH$  получены соответствующие ацетоксифенантрилкетоны (IX) и (X). Р-ция I с  $SOCl_2$  приводит к дихлориду (XI) или (XII). В тех же условиях фенантренин (XII) дает 9,9-дихлор-10-кето-9,10-дигидрофенантрин (XIII). При испытании на мышах с удаленными надпочечниками VII и VIII (в дозах 125 γ и 250 γ на 25 г живого веса соответственно) вызывают эозинофилию (Э) у 84,5% и



III, IV R = OH; V, VI R =  $CHN_2$ ; VII, VIII R =  $CH_2OH$ ;  
IX, X R =  $CH_2OCOSCH_3$

33% животных. В тех же условиях кортизон дает Э у 66% животных в дозах 60 γ/25 г, X вызывает Э у 50% животных в дозах 125 γ/25 г, а IX неактивен при дозе 250 γ/25 г живого веса. Смесь 4,5 г I, 2,5 г Zn-пыли, 25 мл лед.  $CH_3COOH$  и 20 мл  $(CH_3CO)_2O$  кипятят 3 часа, выливают в воду и выделяют III, выход 50%, т. пл. 243° (из сп.). В тех же условиях II превращают в IV, выход

17%, т. пл. 274—274,5°. Кипячение III или IV с  $SOCl_2$  в присутствии пиридина (3 часа) приводит к хлорангидриду III, выход 57%, т. пл. 232—233° (из хлор.), или к хлорангидриду IV, выход 92,5%, т. пл. 218°. Р-р 550 мг хлорангидрида III в  $CHCl_3$  добавляют при 5° к эфир. р-ру  $CH_2N_2$ , р-ритель удаляют при 20° в токе  $N_2$  и получают V, выход 93%, т. пл. 175—176° (разл.). Аналогично синтезируют VI, выход 89%, т. пл. 164—168° (разл.). Р-р 240 г V в диоксане обрабатывают 15%-ной  $H_2SO_4$ , по окончании выделения  $N_2$  смесь нагревают 1,5 часа при 100°, упаривают до 15 мл и добавлением воды осаждают VII, выход 86%, т. пл. 165—166° (из абс. сп.). В аналогичных условиях, но без нагревания реакционной смеси VI превращают в VIII, выход 82,5%, т. пл. 157—158,5° (из сп.). 280 мг V и 5 мл лед.  $CH_3COOH$  нагревают при 50—60° до прекращения выделения  $N_2$ , добавляют несколько кристаллов  $CH_3COONa$ , кипятят 1 час и добавлением воды осаждают IX, выход 82%, т. пл. 174° (из абс. сп.). В тех же условиях VII дает X, выход 37%, т. пл. 196—197,5°. 1 г XII, 5 мл  $SOCl_2$  и 3 капли пиридина кипятят 5 час., избыток  $SOCl_2$  удаляют и добавлением петр. эфира осаждают XIII, выход 63%, т. пл. 168—169° (из хлф. или бал.). В тех же условиях I (5 г) образует XI или XII (20 мг), т. пл. 161—163° (из хлф. и петр. эф.). Сообщение II см. РЖХим, 1956, 35847. Л. Бергельсон

#### 8185. Об ультрафиолетовых спектрах поглощения 3,7,12-оксис-и кетопроизводных холановой кислоты.

Бильино, Феррато (Sugli spettri d'assorbimento U. V. dei 3-7-12 ossi e cheto derivati dell'acido colanico. Biglino Giuseppe, Ferrato Carlo), Atti Accad. sci. Torino. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1952—1953, 87, № 1, 263—268 (итал.).

Измерены и приведены УФ-спектры р-ров в 0,1 н. NaOH производных холановой к-ты (I). Приведены заместители в I,  $\lambda_{max}$  в мμ: 3 кето-7, 12-диокси, 291; 7-кето-3, 12-диокси, 285; 12-кето-3,7-диокси, 285; 3,7-дикето-12-окси, 283; 3,7,12-дикето-7-окси, 285; 7,12-дикето-3-окси, 285; 3,7,12-трикето, 285. 3,7,12-триоксисхолановая к-та не имеет максимума поглощения. Наблюдаемый пик поглощения обусловлен группой CO. Отмечен гипсохромный сдвиг при переходе от 3-кетопроизводных к 7- и 12-кетопроизводным. С. Самойлов

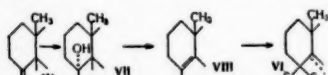
8186. К изучению желчных кислот. V. 2-[3α, 7α, 12α-триоксисхолан-2(3)]-1,3,4-оксадиазолон-5. Гадачек, Опавский (Příspevek ke studiu žlučových kyselin. V. 2-[3α, 7α, 12α-trihydroxy-norcholan-2(3)]-1,3,4-oxadiazolon-5). Hadáček J., Opavský J. K.), Spisy vyd. přírodověd. fak. Masarykovy univ., 1956, № 3, 147—152 (чеш.).

При действии  $COCl_2$  на гидразид холановой к-ты (I) получен 2-[3α, 7α, 12α-триоксисхолан-2(3)]-1,3,4-оксадиазолон-5 (II), который при расщеплении спирт.  $NH_3$  дает N-(3α, 7α, 12α-триоксисхолан-2(3))-салицил-амид (III), полученный также взаимодействием I и  $KCN$ . Кипячением (8—14 час.) смеси 14 г метилового эфира 3α, 7α, 12α-триоксисхолановой к-ты (сольват с 1 молекулой  $CH_3OH$ , т. пл. 135°) с 200 мл  $CH_3OH$  и 10 г 50%-ного  $NH_2NH_2 \cdot H_2O$  получают I, выход 99%, т. пл. 188° (из водн. сп.). В смесь 1 г I, 100 мл воды и 0,5 мл конц.  $HCl$  пропускают 30 мин. ток  $COCl_2$ , из смеси  $C_6H_6$ -эфир за несколько дней выпадает II, выход 45%, т. пл. 105°. При нагревании (30 мин., 100°). 0,1 г II с 20 мл насыщ. спирт.  $NH_3$  получают III, т. пл. 167° (из сп.). И. Котляревский

8187. Новые продукты, полученные из 4α-ацетокси-Δ<sup>5</sup>-холестенона-3. Стивенсон, Физер (Further products from 4α-acetoxy-Δ<sup>5</sup>-cholestene-3-one. Stevenson Robert, Fieser Louis F.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 7, 1409—1411 (англ.). Δ<sup>4</sup>-Холестенон-4-он-3 (I), полученный окислением Δ<sup>5</sup>-холестенона-3 посредством  $(CH_3COO)_2Pb$  и гидро-



лизом образующегося при этом ацетата  $\Delta^3$ -холестенол-4  $\alpha$ -она-3 (II) (см. РЖХим, 1955, 40230), дает при конденсации с этандитиолом (ЭДТ) в присутствии  $\text{BF}_3$  3-этилендиокеталь копростандиона-3,4 (III), превращающийся при обесеривании в копростанон-4 (IV). Изамеризация IV в кислой или щел. среде приводит к более устойчивому холестанону-4 (V). При конденсации с ЭДТ в присутствии  $\text{BF}_3$  IV и V дают один и тот же этилендиокеталь холестанона-4 (VI), превращающийся при обесеривании в холестан. Авторы предполагают, что превращение IV в VI проходит через промежуточные стадии (VII) и (VIII), причем присоединение ЭДТ к IV протекает таким образом, что объемистая  $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ -группа занимает экваториальное  $\beta$ -положение. Таким образом в VII 4-ОН-группа и Н-атом при С(6) аксиальны, чем и объясняется легкая дегидратация VII в VIII. СО-группа в IV стерически затруднена, вследствие чего IV, в отличие от V, не дает семикарбазона, 2,4-динитрофенилгидразона и оксима. Кипячение р-ра II в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , содержащего  $\text{BF}_3$ , приводит к смеси I и его метилового эфира (IX). К р-ру 300 мг I в 1 мл ЭДТ добавляют 1 мл эфира  $\text{BF}_3$  и через 15 мин.  $\text{CH}_3\text{OH}$  и воду. Экстракцией эфиром выделяют III, выход 300 мг (неочищ.), т. пл. 126—128° (из эф.- $\text{CH}_3\text{OH}$  и ацетона- $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $\alpha_D + 125^\circ$  (с 1,5). К р-ру 480 мг I в 50 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  добавляют при 55° 1,5 мл ЭДТ и 1,5 мл эфира  $\text{BF}_3$ , выдерживают смесь



вызывают в воду и эфиром экстрагируют III, выход 282 мг (неочищ.). К полученному продукту добавляют эфир и  $\text{CH}_3\text{OH}$ , фильтруют, к фильтрату добавляют спирт, кипятят его 6 час. со скелетным Ni, фильтруют и упаривают. При добавлении воды выпадает IV, выход 102 мг, т. пл. 109—111° (из спирта),  $\alpha_D + 40,5^\circ$  (с 1,5). 1 г I обрабатывают 4 мл ЭДТ и 4 мл эфира  $\text{BF}_3$ , неочищ. продукт р-ции обесеривают скелетным Ni в спирте и получают IV, выход 500 мг. Маточный р-р упаривают, остаток растворяют в спирте и кипятят 30 мин. с 1 мл конц.  $\text{HCl}$ . При упаривании р-ра выпадает V, выход 95 мг, т. пл. 99—101° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $\alpha_D + 33^\circ$  (с 1,8). Р-р 48 мг IV и 4 капель конц.  $\text{HCl}$  в 10 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  кипятят 30 мин., выделяют V, выход 42 мг (неочищ.). V получают также при кипячении (10 мин.) IV (20 мг) со следами  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в среде  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Попытка превращения  $\Delta^4$ -холестенона-3 (X) в  $\Delta^4$ -холестен (XI) через дибензилмеркаптал X дала неудовлетворительный результат. Обесеривание 9 г этилендиокетала X, т. пл. 111—113° (разл.),  $\alpha_D + 112^\circ$  (с 2,2) (РЖХим, 1956, 25778) с помощью скелетного Ni в 2 л спирта (5,5 часа) приводит к неочищ. XI, выход 6,6 г, превращенному бромированием в среде эфир- $\text{CH}_3\text{COOH}$  в дибромид, т. пл. 114,6—116° (из эф.- $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $\alpha_D + 39^\circ$  (с 2,0). Дебромированием последнего (550 мг) с помощью  $\text{NaI}$  в ацетоне получают чистый XI, выход 310 мг, т. пл. 82—83°,  $\alpha_D + 75^\circ$  (с 1,8). К р-ру 2 г неочищ. XI в 30 мл абс. эфира добавляют (45 мин., охлаждение льдом) 15 мл дымящей  $\text{HNO}_3$ , смесь перемешивают 45 мин. без охлаждения, продукт р-ции растворяют в 60 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 50 мл воды, добавляют 4 г Zn-пыли, перемешивают 1 час при 20° и кипятят 2 часа, добавляя еще 4 г Zn-пыли, и полученный продукт хроматографируют на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Бензолом вымывают V; семикарбазон, т. пл. 269—271°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 186—188° (из  $\text{CHCl}_3$ - $\text{CH}_3\text{OH}$ ); оксим, т. пл. 216—218° (из абс. сп.). Смесь 50 мг I, 0,5 мл эфира  $\text{BF}_3$  и 0,5 мл ЭДТ выдерживают 6 час., добавляют  $\text{CH}_3\text{OH}$  и выделяют VI, т. пл. 117—118° (из  $\text{CHCl}_3$ - $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $\alpha_D - 5^\circ$  (с 2,1). Аналогично VI получают также из IV. Обесеривание 415 мг VI со скелетным Ni в абс. спирте (кипя-

чение 16 час.) приводит к холестану, выход 285 мг, т. пл. 80—81°. 50 мг V восстанавливают с помощью  $\text{LiAlH}_4$  (180 мг) в эфире (кипчение 2 часа) до холестанола-43, выход 31 мг, т. пл. 132—133° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $\alpha_D + 30^\circ$  (с 1,4). Р-р 4 г II и 4 мл эфира  $\text{BF}_3$  в 200 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  кипятят 1 час и добавляют 15 мл воды. Через 12 час.  $\uparrow$  (0°) отфильтровывают комплексное соединение I и IX (XII), т. пл. 133—136° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $\alpha_D + 55^\circ$  (с 2,3). При кристаллизации продукта р-ции из петр. эфира получают IX, т. пл. 150—151°,  $\alpha_D + 49^\circ$  (с 1,9). Хроматографированием маточного р-ра выделяют еще 272 мг IX (вымывают бэл.) и 37 мг I (вымывают эф.). Хроматографированием маточного р-ра от XII получают 190 мг холестандиона-3,6 (вымывают бэл.), т. пл. 171—172°,  $\alpha_D + 11^\circ$  (с 1,7). Ацетилирование XII (500 мг) в пиридине (25%, 18 час.) приводит к IX, выход 240 мг. Смесь 1 г II, 15 мл диоксана и 2 мл конц.  $\text{HCl}$  кипятят 50 мин., при добавлении воды выделяется I, выход 900 мг. Кипячение (1 час) р-ра 90 мг I и 0,2 мл эфира  $\text{BF}_3$  в 10 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  приводит к XII. При кипячении (2 часа) р-ра 159 мг IX и 0,2 мл конц.  $\text{HCl}$  в 10 мл спирта получают 96 мг I. Приведены данные об ИК-спектрах IV, IX и XII и УФ-спектрах I, IX и XII.  $\alpha_D$  определены в  $\text{CHCl}_3$ .

Л. Бергельсон

8188. Окисление сложных эфиров 33-оксистероидов 6-она двуокисью селена. Годинарж, Пельц (Oxidation of esters of 33-hydroxycholestan-6-one with selenium dioxide. H o d i n a r j Z., P e l c B.), Сб. чехосл. хим. работ, 1956, 21, № 1, 264—267 (англ.; рез. рус.); Chem. listy, 1955, 49, № 11, 1733—1734 (чеш.).

Энергичным окислением ацетата холестанол-33-она-6 (I, спирт) с  $\text{SeO}_2$  получают известный 3-ацетат холестандиол-33, 5а-она-6 (II, диол). Аналогичному продукту окисления бензоата I (III) авторы придают строение 3-бензоата II (IV). Смесь 10 ммолей I, 50 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 10 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и 30 ммолей  $\text{SeO}_2$  кипятят 2 часа, фильтрат упаривают в вакууме досуха, р-р остатка в 50 мл бензола и 50 мл спирта, перемешивают 3 часа при 60° с 1 г скелетного и хроматографируют на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; смесью бензола и эфира вымывают II, выход 13,4%, т. пл. 233—234° (из ацетона),  $[\alpha]^{25}_D - 43^\circ$  (с 1; в хлф.). При 70-час. кипячении 5 ммолей III с 15 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , 3,5 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 0,1 мл 2 н. р-ра  $\text{HCl}$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 5,6 ммоль  $\text{SeO}_2$ , 24-час. встряхиванием фильтрата с р-ром 0,5 г  $\text{CrO}_3$  в 1 мл воды и извлечением в-ва  $\text{C}_6\text{H}_6$  получают IV, т. пл. 230—231° (из ди-н-бутилового эфира),  $[\alpha]^{25}_D - 26^\circ$  (с 1; в хлф.). Karel Hejdo

8189. Модифицированные стероидные гормоны. I. Некоторые 4-бром-3-кето- $\Delta^4$ -провазодные. Керк, Пател, Петров (Modified steroid hormones. Part I. Some 4-bromo-3-oxo- $\Delta^4$ -derivatives. K i r k D. N., P a t e l D. K., P e t r o w V.), J. Chem. Soc., 1956, March, 627—629 (англ.).

Показано, что при бромировании 3-кето- $\Delta^4$ -стероидов (I) в присутствии акцептора протонов образуются 4-бром-3-кето- $\Delta^4$ -стероиды (II). При бромировании холестенона (III) в смеси  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и коллидина (IV) получен 4-бром- $\Delta^4$ -холестенон-3 (V); строение которого доказано данными его УФ-спектра и образованием при взаимодействии с о-фенилдиаминном (VI) в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  известного хиноксалинового производного, полученного ранее из холестандиона-3,4. При р-ции V с LiF в диметилформамиде (VII) с LiCl в IV или (с худшим выходом) в одном IV получен  $\Delta^4$ ,<sup>6</sup>-холестандион-3 (VIII). Бромирование пропionato тестостерона (IX) и прогестерона (X) приводит к образованию соответственно пропionato-4-бромтестостерона (XI) и 4-бромпрогестерона (XII). В описанных выше условиях выход XI составляет 5%, а XII 30%, но при бромировании

в среде окиси этилена (XIII) выход V, XI и XII составляет 50%. Аналогичным образом из 17- $\alpha$ -оксипрогестерона (XIV) и 11-кетопрогестерона (XV) получены соответственно 4-бром-17- $\alpha$ -оксипрогестерон (XVI) и 4-бром-11-кетопрогестерон (XVII). Авторы предполагают, что присутствующие в продуктах бромирования 4,5-дибромиды при обработке  $Al_2O_3$  переходят в монобромиды II. 3 и III в смеси 30 мл эфира и 10 мл IV обрабатывают в темноте (48 час., 20–25°) р-ром  $Bt_2/CH_3COOH$  (4 моля), выливают смесь в воду, экстрагируют эфиром и получают V, т. пл. 113°,  $[\alpha]_D^{25} + 110^\circ$  (с 0,472). Р-р 5 г III в 40 мл XIII при –30° обрабатывают  $Bt_2/CH_3COOH$ , выдерживают при –30° 20 час. в темноте и после обработки, как описано выше, получают V. Смесь 500 мг V, 125 мг VI и 5 мл  $CH_3COOH$  кипятят 2 часа, разбавляют 5 мл  $CH_3OH$  и после охлаждения получают VIII, т. пл. 206–207° (из этилацетата). Смесь 500 мг V, 110 мг LiF и 5 мг VII кипятят 24 часа, экстрагируют эфиром, растворяют в  $C_6H_6$ -бензине 1:1, фильтруют через  $Al_2O_3$  и получают VIII, т. пл. 78° (из  $CH_3OH$ -пентана), динитрофенилгидразон, т. пл. 232°. Смесь 1 г IX, 20 мл эфира и 2 мл IV обрабатывают в темноте 3 мл 0,98 M р-ра  $Bt_2/CH_3COOH$  (20–25°, 72 часа), экстрагируют и получают (после хроматографии в р-ре бал.-биз.) XI, т. пл. 140–142° (из  $CH_3OH$ ),  $[\alpha]_D^{25} + 118^\circ$  (с 0,42). При бромировании IX в XIII также образуются XI. Бромирование X в присутствии IV дает XII, т. пл. 192–193° (из  $CH_3OH$ ),  $[\alpha]_D^{25} 185^\circ$  (с 0,8). Бромирование X в XIII или окиси пропилен приводит также к образованию XII. При бромировании XIV и XV в XIII получают XVI, т. пл. 176° (из ацетона-гексана, 1:1), и XVI, т. пл. 146° (из ацетона-гексана) соответственно. Приведены данные УФ-спектров V, VIII, XI, XII, XVI и XVII.

М. Бурмистрова  
8190. Оптико-аналитическое исследование стероидов. I. Поглощение света в области 230–500 м $\mu$ ,  $\beta$ -ненасыщенных и 3,6-дикетостероидов в щелочном этиловом спирте. Мейер (Optical-analytical studies on steroids. I. Light absorption between 230–500 m $\mu$  of  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated and 3,6-diketosteroids in alkaline ethanol. Meyer André S.), J. Organ. Chem., 1955, 20, № 9, 1240–1252. (англ.)

Измерены УФ-спектры поглощения стероидов в 0,066 н. р-ре КОН или гидроокиси тетраметиламмония в 90% н.  $C_2H_5OH$ :  $\Delta^4$ -андростендион-3,17 (I), 17  $\beta$ -окс- $\Delta^4$ -андростендиол-17  $\beta$ -он-3 (II), 3-кето- $\Delta^4$ -этиеновая к-та (III)  $\Delta^4$ -прегненол-21-дион-3,20 (IV),  $\Delta^4$ -холестенол-3 (V),  $\Delta^4$ -андростадиедион-3,17 (VI),  $\Delta^{4,6}$ -андростадиедион-3,17 (VII),  $\Delta^4$ -холестенол-7  $\beta$ -он-3 (VIII),  $\Delta^4$ -андростенол-12  $\alpha$ -дион-3,17 (IX),  $\Delta^4$ -андростенол-14-дион-3,17 (X),  $\Delta^4$ -андростенол-16  $\alpha$ -дион-3,17 (XI),  $\Delta^4$ -прегненол-16  $\alpha$ -дион-3,20 (XII), ацетат  $\Delta^5$ -холестенол-3 $\beta$ -она-7 (XIII),  $\Delta^{5,16}$  прегнадиенол-3-он-20 (XIV),  $\Delta^4$ -андростендион-3,11,17 (XV),  $\Delta^4$ -прегненидиол-17 $\alpha$ , 21-трион-3,11,20 (кортизон) (XVI),  $\Delta^4$ -андростенол-17 $\beta$ -дион-3,17 (XVII),  $\Delta^4$ -прегнентриол-11 $\beta$ , 17 $\alpha$ , 21-дион-3,20 (XVIII)  $\Delta^4$ -андростенол-11 $\alpha$ -дион-3,17 (XIX),  $\Delta^4$ -прегненол-11 $\alpha$ -дион-3,20 (XX),  $\Delta^4$ -прегненидиол-11 $\beta$ , 21-дион-3,20-аль-18 (альдостерон) (XXI), 19-нор- $\Delta^4$ -андростендион-3,17 (XXII), 19-нор- $\Delta^4$ -прегненидион-3,20 (XXIII),  $\Delta^4$ -андростенол-19-дион-3,17 (XXIV),  $\Delta^4$ -прегненол-19-дион-3,20 (XXV), 19-окс-3-кетозетиеновая к-та (XXVI),  $\Delta^4$ -андростендиол-2 $\alpha$ , 17 $\beta$ -он-3 (XXVII), ацетат  $\Delta^4$ -прегненол-2 $\alpha$ -дионо-3,20 (XXVIII),  $\Delta^4$ -прегнентриол-2 $\alpha$ , 17 $\alpha$ , 21-дион-3,20 (XXIX), ацетат  $\Delta^4$ -холестенол-3  $\beta$ -она-6 (XXX),  $\Delta^4$ -андростенол-6  $\beta$ -дион-3,17 (XXXI),  $\Delta^4$ -прегнентриол-6  $\beta$ , 17 $\alpha$ , 21-дион-3,20 (XXXII), ацетат  $\Delta^4$ -холестенол-6  $\alpha$ -она-3 (XXXIII), ацетат  $\Delta^4$ -андростенол-6 $\alpha$ -дионо-3,17 (XXXIV), 6,21-диацетат  $\Delta^4$ -прегнентриол-6 $\alpha$ , 17 $\alpha$ , 21-дионо-3,20 (XXXV), холестерин-3,6 (XXXVI), 3,6-дикетохолановая к-та (XXXVII), 3,6-дикетоаллохолановая к-та (XXXVIII),

андростатрион-3,6,17 (XXXIX), холестериндиол-4 $\alpha$ , 5 $\alpha$ -дион-3,6 (XL), холестеринтрион-3,4,6 (XLI),  $\Delta^4$ -холестенидион-3,6 (XLII),  $\Delta^4$ -андростендион-3,6,17 (XLIII),  $\Delta^4$ -холестенол-6 (XLIV),  $\Delta^{2,4}$ -холестадиедион-6 (XLV). Все 3-кетоненасыщ. стероиды (I—XXXV, XLII—XLV) с одной двойной связью (или двумя несопряженными) имеют полосу поглощения с  $\lambda_{max}$  237—244 м $\mu$ , с двумя сопряженными 284—286 м $\mu$ . При продолжительном действии щелочи спектры претерпевают характерные изменения: в большинстве соединений, имеющих 3-кето-,  $\Delta^4$ -группировку и ангулярную метильную группу в положении 10, несколько снижается интенсивность полосы ~240 м $\mu$  и появляется новая полоса ~377 м $\mu$  (соединения I, III, IV, X, XII, XV—XX, XXXI—XXXV, XLII—XLIV), хотя некоторые из них оказываются устойчивыми и не дают новых полос (II, V, VI, IX, XI). В отсутствие ангулярной метильной группы в положении 10 или наличии вместо нее группы  $CH_2OH$ , длинноволновая полоса смещается до  $\lambda_{max}$  367 м $\mu$  (соединения XXII—XXVI). 2 $\alpha$ -окс- $\Delta^4$ -3-кетостероиды при действии щелочи увеличивают поглощение при 240 м $\mu$ , причем одновременно появляется перегиб в зоне 255 м $\mu$  и второй максимум ~360 м $\mu$  (соединения XXVII—XXIX). Показана возможность различать  $\alpha$ - и  $\beta$ -оксипроизводные по скорости р-ции и по отношению к к-там.

Н. Спасокукоцкий

8191. Строение молекулы и эстрогенная активность.

XIV.  $\alpha$ , $\alpha$ -Диметил- $\beta$ -(6-метилтио-2-нафтил)-валериановая кислота. Жак (Structure moléculaire et activité oestrogène. XIV. Acide  $\alpha$ , $\alpha$ -diméthyl  $\beta$ -(méthylthio-6 naphthyl-2) valérianique. Jacques Jean), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 2, 231—236 (франц.)

С целью изучения эстрогенной активности синтезирована  $\alpha$ , $\alpha$ -диметил- $\beta$ -(6-метилтионафтил-2)-валериановая к-та (I)—сернистый аналог  $\alpha$ , $\alpha$ -диметил- $\beta$ -(6-метоксинафтил-2)-валериановой к-ты (Chedid, Horeau, C. r. Soc. Biol., 1951, 145, 1679). Из Na-соли  $\beta$ -нафталинсульфокислоты (II—к-та) действием  $PCl_5$  получают хлорангидрид II выход 82%, т. пл. 70—73°. II восстанавливают Zn и  $H_2SO_4$  (Синтезы органич. препаратов, М., Изд-во ин. лит., 1949, 1, 181; Tröger, Ungar, J. prakt. Chem., 1926, 112, 259) до  $\beta$ -тионафтола (выход 83%, т. пл. 78—79,5°), из которого метилированием  $(CH_3)_2SO_4$  (40 мин. кипячение) получают метильный эфир тионафтола (III), т. пл. 60—61° (из сн.). По р-ции Фриделя-Крафца из III и пропионового ангидрида получен 6-метилтио-2-пропиононафталлин (IV), т. пл. 100—101° (РЖХим, 1955, 23748). Из IV и этилового эфира  $\alpha$ -бромизомасляной к-ты по р-ции Реформатского (3 часа кипячения) получают этиловый эфир,  $\alpha$ , $\alpha$ -диметил- $\beta$ -окс- $\beta$ -(6-метилтионафтил-2)-валериановой к-ты (V), очищают хроматографированием на  $Al_2O_3$ , т. пл. 94—95° (из гексана). При действии HCOOH (нагревание на кипящей водяной бане 1 час) V дегидратируют в этиловый эфир 2,2-диметил-3-(6-метилтионафтил-2)-пентен-3-овой к-ты (очищают хроматографированием на  $Al_2O_3$ ), т. пл. 60°, из которого омылением получают соответствующую непредельную к-ту (VI), т. пл. 108—108,5° (из  $CH_3OH$  и воды). Получить I гидрированием VI не удалось. К  $\alpha$ , $\alpha$ -диметил- $\beta$ -(оксинафтил-2)-валериановой к-те в конц.  $NH_4OH$  добавляют суспензию  $(NH_4)_2SO_4$  и нагревают в автоклаве при 150° 12—16 час. После очистки получают  $\alpha$ , $\alpha$ -диметил- $\beta$ -(6-аминонафтил-2)-валериановую к-ту (VII), которая после ацетилирования  $(CH_3CO)_2O$  переходит в  $\alpha$ , $\alpha$ -диметил- $\beta$ -(6-ацетамидонафтил-2)-валериановую к-ту. Обычным путем диазируют VII и соль диазона соединяют с этилксантогенатом калия. После подкисления образуется коричневая смола, которую экстрагируют эфиром и после отгонки р-рителя этерифицируют диазометаном в эфире, получают смолообразное темнокрасное масло, которое

очищают хроматографированием на  $Al_2O_3$  и выделяют метиловый эфир  $\alpha, \alpha$ -диметил- $\beta$ -(6-этилсантиоафтил-2)-валерьяновой к-ты (VIII), выход 47%, т. пл. 78—80° (из гексана). Омылением VIII получают I, выход 80%, т. пл. 159° (из сп.). I и VII не обладают эстрогенной активностью. Сообщение XIII см. РЖХим, 1954, 46297. В. Бобровский

**8192. Строение молекулы и эстрогенная активность.** XV. Получение 2,2-диалкил-3-(6-метоксинафтил-2)-пентановых и 2,2-диалкил-3-(6-метоксинафтил-2)-гексановых кислот (производных алленоловой к-ты). Ге, Оро (Structure moléculaire et activité oestrogène. XV. Préparation d'acides dialcyl-2,2 (méthoxy-6 naphthyl-2)-3 pentanoïques et d'acides dialcyl-2,2 (méthoxy-6 naphthyl-2)-3 hexanoïques (dérivés de l'acide allénolique). G. a y Robert, H. orea u Alain, Bull. Soc. chim. France, 1955, № 7-8, 955—962 (франц.))

В связи с изучением производных алленоловой к-ты, обладающих значительной эстрогенной активностью (Horea u, Jacques, Bull. Soc. chim. France 1948, 15, 707; 2. Courtier et др., C. R. Soc. Biol., 1947), описан синтез к-т: 2-метил-2-этил-3-(6'-метоксинафтил-2')-пентановой (I) 2-метил-2-пропил-3-(6'-метоксинафтил-2')-пентановой (II), 2-метил-2-аллил-3-(6'-метоксинафтил-2')-пентановой (III), 2-метил-2-этил-3-(6'-метоксинафтил-2')-гексановой (IV), 2-метил-2-пропил-3-(6'-метоксинафтил-2)-гексановой (V), каждая из которых выделена в виде двух диастереоизомеров (а, б). Описанные ранее методы получения 2,2-диметил-3-(6'-метоксинафтил-2')-пентановой к-ты (VI) (ссылки 1, 2) не годились для получения  $\alpha$ -дизамещ. с различными заместителями. Исходными в-вами для приготовления I—V служили метиловые эфиры 2-метил-3-(6'-метоксинафтил-2')-пентановой (VII-к-та, VIIa-эфир) и 2-метил-3-(6'-метоксинафтил-2)-гексановой (VIII-к-та, VIIIa-эфир). Образующиеся при действии  $(C_6H_5)_3CNa$  (IX) на VIIa или VIIIa. Напротивное при конденсации с галлодалкилами давало соответствующий дизамещ. эфир к-т VII (VIIb) или VIII (VIIIb). Продукт этого алкилирования представлял собой смесь VIIb (или VIIIb), VIIa (или VIIIa) и соответствующего алкилтрифенилметана (напр. выделены 1,1,1-трифенилэтан, т. пл. 95°, 1,1,1-трифенилпропан, т. пл. 51° и 1,1,1-трифенилбутан, т. пл. 79°), из которой VIIb (или VIIIb) выделяли в виде I—V после обработки смеси водной щелочью при кипячении с метоксизтанолом (X). Описанный метод может служить для получения  $\alpha, \alpha$ -диметил-,  $\beta$ -этил- или  $\beta$ -пропилзамещенных 2,2-Диметил-3-(6'-метоксинафтил-2')-гексановая к-та (XI) может быть получена при помощи р-ции Реформатского (РЖХим, 1954, 46297); аналогичным методом приготовления исходных VIIa и VIIIa (ссылка 1). Предварительные биологич. испытания I—V показали, что физиологически активной является во всех случаях лишь одна из каждой пары диастереоизомерных к-т, а именно та, эфир которой при хроматографировании смеси изомеров извлекается первым. Растворяют 0,0017 моля VIIa (т. кип. 170—175°/0,1 мм) в атмосфере  $N_2$ , в 25 мл (0,0034 моля) 0,135 н. эфир. р-ра IX, через 40 мин. вносят 1,5 мл  $CH_3J$ , через 1 час отбеляют эфир. р-р и полученный после обычной обработки продукт (1,8 г) кипятят 45 мин. со смесью 10 мл р-ра NaOH и 20 мл X. По охлаждению разбавляют водой, экстрагируют эфиром, водн. р-р подкисляют разб. HCl и получают VI, выход 275 мг, т. пл. 137—138°. Растворяют 0,018 моля VIIa в атмосфере  $N_2$  в 243 мл (0,036 моля) 0,145 н. р-ра IX, через 40 мин. вносят 15 г  $C_2H_5J$  и через 1 час обрабатывают. Полученную из эфир. р-ра смесь продуктов (18 г) кипятят 30 мин. со смесью 25 мл р-ра NaOH и 60 мл X, по охлаждению сильно разбавляют водой, экстрагируют эфиром и при подкислении щел. р-ра выделяют 1,3 г

к-ты в виде масла. Неомыленный остаток кипятят 15 час. со смесью 25 мл р-ра NaOH, 100 мл X, разбавляют водой, экстрагируют эфиром, из щел. р-ра высаживают при помощи  $CH_3COOH$  I, выход 3,05 г, т. пл. 90—120°. Выделенную смесь Ia и Ib этерифицируют  $CH_2N_2$  и образующуюся смесь эфиров (Iv и Ivг) хроматографируют на  $Al_2O_3$ ; из 3,05 г смеси получают Iv, выход 0,28 г, т. пл. 81—82,5° (из водн.  $CH_3OH$ ), и Ivг, т. пл. 80—82° (из водн.  $CH_3OH$ ), выход 0,955 г. При кипячении 200 мг эфира Iv с 2 мл 10 н. р-ра NaOH и 6 мл X в течение 6 час. образуется Ia, выход 130 мг, т. пл. 70,5° (из водн.  $CH_3OH$ ); в аналогичных условиях из 600 мг эфира Ivг, 12 мл X и 6 мл р-ра NaOH получают Ib, выход 380 мг, т. пл. 116—117° (из водн.  $CH_3OH$ ). Полученный аналогично описанному выше из 0,018 моля VIIa, 0,036 моля IX и 13,5 г  $C_2H_5J$  продукт кипятят 40 мин. с 10 мл р-ра NaOH и 100 мл X и выделяют 0,6 г к-ты в виде масла; неомыляемый остаток кипятят 20 час. с 25 мл р-ра NaOH и 100 мл X и после обычной обработки получают II, выход 4,15 г, т. пл. 85—130° кристаллизацией выделяют 2,55 г IIб, т. пл. 147—148° (из  $CH_3OH$ ) и из маточных р-ров — смесь IIа и IIб, выход 0,81 г, т. пл. 130—140°. При хроматографировании на  $Al_2O_3$  смеси метиловых эфиров (Iv и Ivг), образующихся при обработке 790 мг II  $CH_2N_2$ , выделяют IIв, выход 10 мг, т. пл. 62—63° (из сп.) и II г, выход 240 мг, т. пл. 72,5—73° (из сп.). Из 60 мг IIв после обычной обработки получают Iа, выход 20 мг, т. пл. 154—155° (из водн.  $CH_3OH$ ); из 100 мг IIг получают 50 мл IIб, т. пл. 147—148° (из водн.  $CH_3OH$ ). Образующийся из 0,018 моля VIIa, 0,036 моля IX и 13 г аллилбромид, продукт кипятят 17 час. с 25 мл р-ра NaOH и 100 мл X и получают III, выход 3,7 г, т. пл. 70—102°. Смесь эфиров (IIIв и IIIг), выделенная при этерифицировании 1,6 г III при помощи  $CH_2N_2$  хроматографируют на  $Al_2O_3$  и выделяют IIIв, выход 80 мг, т. пл. 62—63° (из водн.  $CH_3OH$ ) и IIIг, выход 60 мг, т. пл. 72—73° (из  $CH_3OH$ ). При гидрировании IIIв в спирте, в присутствии скелетного Ni, образуется IIIг. Из 48 мг IIIв получают 22 мг IIIа, т. пл. 146—147,5° (из водн.  $CH_3OH$ ); из 100 мг IIIг получают 50 мг IIIб, т. пл. 111—112° (из водн.  $CH_3OH$ ). К смеси 47,5 г неролина, 32 г *n*-бутирилхлорида и 225 мл нитробензола приливают по каплям за 45 мин. 80 мл  $SnCl_4$ , через 36 час. гидролизуют льдом и HCl и получают *n*-бутирил-2-метокси-6-нафталин (XII), выход 25 г, т. пл. 89—90° (из сп.). Смесь 15 г XII, 16 г  $CH_3CH_2COOC_2H_5$ , 5,9 г Zn и 120 мл  $C_6H_6$  кипятят 1,5 часа, по охлаждению гидролизуют смесью 200 мл воды и 20 мл  $H_2SO_4$ , полученный продукт (22 г) дегидрируют 15 г  $KHSO_4$  при 190°, образующийся эфир (18 г) омыляют кипячением в течение 1 часа с 80 мл X и 20 мл р-ра NaOH и получают 2-метил-3-(6'-метоксинафтил-2')- $\Delta^3$ -гексановую к-ту (XIII), выход неочищ. продукта 16,8 г, т. пл. чистого 155—156° (из водн.  $CH_3OH$ ). Эфир, образующийся при обработке  $CH_2N_2$  14 г XIII, гидрируют при 70° в изомилантате в присутствии 5 г скелетного Ni и получают VIIa, выход неочищ. продукта 10 г, т. пл. 73—76°, т. пл. чистого 83—84° (из  $CH_3OH$ ). К смеси 1 г VIIa (т. пл. 73—76°), 46 мл 0,135 н. р-ра IX добавляют 3 г  $CH_3J$ , выделенный продукт омыляют при кипячении (45 мин.) с 10 мл 10 н. NaOH и 30 мл X, водн. р-р обрабатывают разб. HCl и получают XI, выход 0,6 г, т. пл. 136—137°. При р-ции Реформатского из 11,4 г XII, 4 г Zn и 13 г  $(CH_3)_2CHBr$   $COOC_2H_5$  в 120 мл  $C_6H_6$  образуется оксифир, дегидратация и последующее омыление которого дают 2,2-метил-3-(6'-метоксинафтил-2')- $\Delta^3$ -гексановую к-ту, выход 2,5 г, т. пл. 95—96° (из водн.  $CH_3OH$ ). При гидрировании 1,8 г последней в 15 мл  $CH_3COOH$  с 1 г  $PtO_2$  получают XI, выход 1,3 г. Продукт р-ции 4 г VIIa (т. пл. 73—76°) 184 мл 0,135 н. р-ра IX и 12 г  $C_2H_5J$  омыляют, как описано выше, в 2 стадии: кипячением 45 мин. со смесью



25 мл р-ра NaOH и 60 мл X, и кипячением остатка после удаления 0,65 г к-ты в виде масла, в течение 20 час. с 25 мл р-ра NaOH и 80 мл X и получают IV, выход 2,9 г, т. пл. 138—144°. При хроматографировании метиловых эфиров (IV и V) выделяют IV, выход 0,15 г, т. пл. 87—88° (из водн. сп.) и IVg, выход 1,2 г, т. пл. 68—69° (из водн. сп.). Омылением 100 мг IV получают IVa, выход 50 мг, т. пл. 162—163° (из водн. сп.); при омылении 100 мг IVg получают IVb, выход 56 мг, т. пл. 155—156°. Продукт взаимодействия 4 г VIIa (т. пл. 73—76°), 18,4 мл 0,135 н. р-ра IX и 10 г C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH омыляют, как обычно, в две стадии: кипячением с 25 мл р-ра NaOH и 60 мл X (45 мин) и затем, после удаления 1 г к-ты в виде масла, 15 час. с 25 мл р-ра NaOH и 80 мл X и выделяют V, выход 2,4 г, т. пл. 96—120°. После этерификации 2,4 г V при помощи CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub> полученную смесь эфиров (Vb и Vg) хроматографируют и выделяют Vb, выход 0,29 г, т. пл. 69,5—70,5° (из CH<sub>3</sub>OH) и Vg, выход 1,05 г, т. пл. 68—69° (из CH<sub>3</sub>OH). При омылении 100 мг Vb дают 69 мг Va, т. пл. 151—152° (из водн. CH<sub>3</sub>OH), а 100 мг Vg дают 40 мг Vb, т. пл. 120,5—121,5°.

М. Бурмистрова

#### 8193. Строение молекулы и эстрогенная активность

XVI. Влияние расстояния между функциональными группами в алленоловом ряду. Ормансе, Оро (Structure moléculaire et activité oestrogène. XVI. Influence de la distance des groupements fonctionnels dans la série allénolique. Ormansey André, Horeau Alain), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 7-8, 962—969 (франц.)

Описан синтез 2,2-диметил-3-этил-4-(21-метоксинафтил-6')-бутановой (I), 2,2-диметил-3-этил-5-(21-метоксинафтил-6')-пентановой (II) и 2,2-диметил-3-этил-5-(21-метоксинафтил-6')-пентен-4-овой (III) к-т. I и II отличаются от алленоловой к-ты (IV) наличием в молекуле одного (в I) или двух (в II) дополнительных атомов C между нафталиновым ядром и атомом C, находящимся в β-положении по отношению к карбоксильной группе; III является винилом IV. Авторы считают, что факт отсутствия у I, II и III эстрогенной активности подтверждает точку зрения, согласно которой эта активность в алленоловом ряду проявляется при наличии в молекуле данного соединения расстояния между полярными группами, равного 8,55 Å. Исходным в-вом для получения I служит приготовленная из ацетилнеролина по описанному ранее методу (Jones Reuben G. и сотр., J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 2843) 2-оксинафтил-6-уксусная к-та (V), которую указанные авторы ошибочно принимали за 2-метоксинафтил-6-уксусную к-ту (VI). При взаимодействии с C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CdBr хлорангидрид V образует 4-(21-метоксинафтил-6')-бутанон-3 ((VII), который в условиях р-ции Реформатского с этиловым эфиром α-бромизомасляной к-ты (VIII) с последующими дегидратацией и омылением образующегося оксифира превращается в смесь соответствующих этиленовых к-т (IXa, б). Гидрирование одного из изомеров IX, приводит к получению I. Аналогичным путем, исходя из 2-метоксинафтил-6-пропионовой к-ты (X), приготовленной по описанному ранее методу ((Jacques, Horeau, Bull. Soc. Chim., 1948, 15, 711), но с более высоким выходом, благодаря выделению ее в виде соли, получают смесь соответствующих этиленовых к-т RCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—C(=C(=CHCH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COOH (XI), где R — 6-метоксинафтил-2-, при гидрировании которых образуется II. Для получения III образующийся при взаимодействии пропионитрила и VIII этиловый эфир пропионидметилуксусной к-ты (XII) при р-ции Реформатского с этиловым эфиром бромуксусной к-ты (XIII) и последующей дегидратацией продукта р-ции превращается в смесь диазидов R'OCOSN=C(=C(=CHCH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COOR' (XIV), где R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, при омылении образующих смесь изомерных к-т (XV). Последние при гидри-

ровании в присутствии PtO<sub>2</sub> превращаются в 2,2-диметил-3-этилглютаровую к-ту (XVI). Монометилловый эфир XVI (XVII) обрабатывают (COCl)<sub>2</sub> по методу, описанному ранее (Stina Stållberg-Stenhagen, J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2568), образующийся хлорангидрид к-ты (XVIII) конденсируют с неролином и получают 5-кето-2,2-диметил-3-этил-5-(21-метоксинафтил-6')-пентановую к-ту (XIX). При гидрировании метилового эфира XIX (XIXa) в присутствии платинированного скелетного Ni (Delepine, Horeau, Bull. Soc. Chim., 1937, 4, 31) и дегидратации образующегося при этом спирта (XX) получают метиловый эфир III (IIIa) и при омылении последнего — III. Для подтверждения структуры III, приготовленной указанным путем, XIX при помощи р-ции Кижнера превращают в метиловый эфир II. К р-ру 43,2 г V в 250 мл 2 н. р-ра NaOH приливают 50 мл (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, через 30 мин. при ~20° добавляют 25 мл р-ра щелочи, кипятят 15 мин. подкисляют HCl, получают VI, выход 38 г, т. пл. 175°. Смесь 1 г VI и 5 г хлоргидрата пиридина нагревают 2 часа при 200°, обрабатывают водой подкисляют 5 мл HCl, экстрагируют эфиром и получают V, выход 0,6 г, т. пл. 210° (из водн. сп.). К охлажд. льдом смеси 13,5 г Na-соли VI, 100 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и 3 кап. пиридина добавляют 18 мл (COCl)<sub>2</sub>, через 30 мин. при 0° и 12 час. при ~20° отгоняют (повторно) р-ритель в вакууме и экстрагируют полученный хлорангидрид VI при помощи 60 мл C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. К р-ру C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr (из 2,7 г Mg, 13,5 мл C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br и 65 мл эфира) приливают 50 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, охлаждают в охладительной смеси и вносят 13,5 г CdCl<sub>2</sub>, через 15 мин. нагревают 1 час при 100°, охлаждают и добавляют хлорангидрид VI. Смесь кипятят 30 мин. гидролизуют разб. HCl и из C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-эфирного р-ра получают VII, выход 7,5 г, т. пл. 69—70° (из эф.). К смеси 0,58 г Zn, 2 г VII и 10 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> добавляют р-р 1,18 г VIII в 5 мл эфира, кипятят 1 час, вносят следы HgCl<sub>2</sub>, причем р-ция быстро заканчивается, и гидролизуют 20%-ной охлад. HCl. Остаток после удаления р-рителей (300) дегидратируют нагреванием 30 мин. с 10 мл HCOOH. Удаляют HCOOH в вакууме, сырой продукт дегидратации кипятят 30 мин. с 10 мл р-ра NaOH и 20 мл метоксизанола, по охлаждению разбавляют водой и экстрагируют эфиром (возвращается 0,9 г исходного VII). Водн. р-р подкисляют, экстрагируют эфиром и получают, в виде масла, смесь IXa и IXb, выход 1,4 г, из которой выделяют 1 г изомера с т. пл. 110° (из водн. CH<sub>3</sub>COOH). 150 мг этого изомера гидрируют в 5 мл CH<sub>3</sub>COOH в присутствии 100 мг Pt по Вавону и получают I, выход 60 мг, т. пл. 130—131° (из водн. CH<sub>3</sub>COOH). Смесь 8,6 г пропиониднеролина, 2,1 г S и 7 мл морфолина кипятят 18 час., добавляют р-р 4 г NaOH в 40 мл спирта и кипятят 4 часа. По охлаждению Na-соль X промывают спиртом, растворяют в кипящей воде, фильтруют горячий р-р, осаждают при помощи CH<sub>3</sub>COOH и получают X, выход 6 г, т. пл. 156° (из 250 мл CH<sub>3</sub>OH). Этиловый эфир X, т. кип. 230°/12 мм, т. пл. 76° (из сп.), получают из X по методу, описанному ранее (Mitchovitch, Bull. Soc. Chim., 1937, 4, 1661); при омылении указанный эфир дает X, т. пл. 157°. Из 2 г Na-соли IX, получают хлорангидрид IX (аналогично хлорангидриду VI), который при охлаждении добавляют к C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CdBr (приготовлен аналогично описанному выше из 0,5 г Mg, 2 мл C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br, 10 мл эф. и 2 г CdCl<sub>2</sub> в 8 мл бзл.), кипятят 30 мин., гидролизуют разб. HCl и получают 5-(21-метоксинафтил-6')-пентанон-3 (XXI), выход 1,6 г, т. пл. 74° (из 4 мл CH<sub>3</sub>OH). К смеси 0,1 г Mg, 0,8 г XXI и 2 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> добавляют р-р 0,8 г VIII в 2 мл эфира, кипятят 45 мин. и вносят следы HgCl<sub>2</sub>. Через 10 мин. весь Mg растворяется, смесь гидролизуют 20%-ной HCl, остаток по удалении р-рителей (1,2 г) дегидратируют нагреванием с HCOOH (5 мл, 30 мин., 100°). Удаляют HCOOH в вакууме, продукт дегидратации омыляют при кипячении 30 мин.

со смесью 1 мл р-ра NaOH и 4 мл метоксиэтанола. После обработки, аналогичной описанной выше для IXa, б, получают XI, выход 0,6 г, т. пл. 103,5° (из водн. CH<sub>3</sub>OH). При гидрировании 347 мг XI в 4 мл водн. CH<sub>3</sub>COOH, в присутствии 0,15 г Pt по Вавону образуется II, выход 0,2 г, т. пл. 85° (из водн. CH<sub>3</sub>COOH), при действии CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> дает метиловый эфир II, т. пл. 62°. К р-ру 0,62 моля XIII в 150 мл эфира добавляют порциями по 20 г за 4 часа смесь 0,4 моля XII, 0,62 моля Zn и 150 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. По охлаждению продукт р-ции гидролизуют смесью 550 мл воды и 50 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, отгоняют в вакууме р-рители и исходные в-ва, остаток (55 г) растворяют в 100 мл пиридина и добавляют при охлаждении, порциями, 50 мл SOCl<sub>2</sub>. Через 2 часа при 20° отгоняют в вакууме SOCl<sub>2</sub> и пиридин, к остатку приливают эфир, фильтруют и получают из эфирного р-ра XIV, выход 35%, т. кип. 130—135°/12 мм. Смесью 35 г XIV, 35 мл р-ра NaOH, 35 мл спирта и 35 мл воды кипятят 5 час., разбавляют 300 мл спирта и отфильтровывают Na-соль XV, выход 23 г. Из последней после подкисления получают один из изомеров XV, выход 18 г, т. пл. 102° (из бэл.-гексана); из маточных р-ров выделяют другой изомер, выход 6 г, т. пл. 152° (из бэл.-гексана). 15 г изомера с т. пл. 102° гидрируют в р-ре 60 мл водн. CH<sub>3</sub>COOH в присутствии 1,5 г Pt, получают XVI, выход 12 г, т. пл. 117° (из бэл.-гексана). Аналогично из 1,86 г изомера с т. пл. 152° получают 1,5 г XVI. К р-ру 11,5 г диэфира, полученного действием CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> на эфирный р-р XVI, в 50 мл спирта добавляют 52 мл 1 н. NaOH, через 20 час. при ~20° приливают 60 мл 1 н. HCl; после обычной обработки получают XVII, выход 9,5 г, т. пл. 47,5° (из гексана). К р-ру 10 г XVII в 30 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> при охлаждении добавляют 5 капель пиридина и, порциями, 10 г (COCl)<sub>2</sub>. Через 2 часа при 0° и 3 часа при ~20° отгоняют в вакууме р-рители, к остатку добавляют 7,9 г керолина, 30 мл нитробензола и порциями, при 0—5°, 10 г AlCl<sub>3</sub>. Через 48 час. продукт р-ции обрабатывают смесью льда и 50 мл HCl, удаляют нитробензол в вакууме, экстрагируют эфиром, остаток после удаления эфира омыляют кипячением (2 часа) с 15 мл р-ра NaOH и 30 мл метоксизтанола. По охлаждению разбавляют водой, экстрагируют эфиром, подкисляют водн. р-р уксусной к-той и получают 13,5 г к-ты, при обработке которой CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> образуется XIXa, выход 8 г, т. кип. 219°/0,1 мм, т. пл. 80° (из CH<sub>3</sub>OH), при омылении дает XIX, т. пл. 102—103° (из бэл.-гексана). При гидрировании 1,5 г XIXa в р-ре 25 мл спирта, содержащего 2 мг NaOH, в присутствии платинированного скелетного Ni получают XX, его дегидратируют нагреванием с равным весом KHSO<sub>4</sub> в токе N<sub>2</sub> при 160° и получают метиловый эфир к-ты III, выход 0,4 г, т. пл. 86° (из водн. CH<sub>3</sub>COOH); при омылении маточных р-ров получают III, выход 0,35 г, т. пл. 156°. Смесью 250 мг метилового эфира III, 6 мл метоксизтанола и 0,5 мл р-ра NaOH кипятят 20 мин., по охлаждению добавляют 50 мл воды и получают Na-соль III, выход 230 мг. При обработке выделенной соли 3 мл CH<sub>3</sub>COOH, а затем 0,5 мл воды, образуется III, выход 170 мг. Смесью 100 мг XIX, 0,2 мл р-ра KOH, 0,5 мл гидразингидрата и 2 мл диэтиленгликоля кипятят 1,5 часа (т-ра бани 125°), убирают холодильник, доводят т-ру реакционной смеси до 195° для удаления воды и избытка гидразина и кипятят затем 3 часа (т-ра бани ~200°). Частично деметилованный продукт кипятят 2 часа с 2,5 мл 2 н. NaOH и 0,3 мл (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, экстрагируют эфиром и получают метиловый эфир II, выход 30 мг, т. пл. 62,5° (из CH<sub>3</sub>OH), не дает депрессии с метиловым эфиром II, полученным, как описано выше.

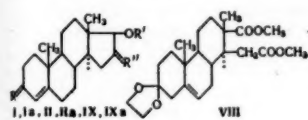
М. Бурмистрова

8194. 16-кето-и 16 α-окситестостерон. Адамс, Пател, Петров, Стюарт-Уэбб (16-oxo-and 16-α-hydroxy-testosterone. Adams W. J., Mrs., Patel D. K., Petrow V., Stuart-

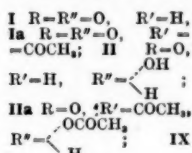
Webb I. A., Mrs), J. Chem. Soc., 1956, Febr.; 297—302 (англ.)

Осуществлен синтез 16-кетотестостерона (I) и 16 α-окситестостерона (II) исходя из диметилового эфира Δ<sup>4</sup>-16, 17-секоандростенол-33-дикарбоновой-16, 17 к-ты (III). Окислением III был получен диметиловый эфир Δ<sup>4</sup>-16, 17-секоандростенол-3-дикарбоновой-16, 17 к-ты (IV), который после защиты 3-кетогруппы с помощью (CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>, циклизации, омыления и ацетилирования, дал 173-ацетат I (Ia). Циклизация ацетата III (IIIa) позволила получить Δ<sup>5</sup>-андростендиол-33, 173-он-16 (V). Восстановление V по методу Пондиффа, также как гидрирование на скелетном Ni (Butenandt и др., Ber., 1939, 72, 417), приводит исключительно к Δ<sup>5</sup>-андростендиолу-33, 163, 173 (VI), в то время как при восстановлении V LiAlH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub> и Na в жидком NH<sub>3</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH помимо VI образуются малые кол-ва Δ<sup>5</sup>-андростендиол-33, 163, 173 (VII), а восстановление V амальгамой Na (Huffman, Lott, J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 719) позволяет получить смесь VI и VII. При окислении VII по методу Осенаура образуется I, а при микробиологич. окислении VII получен II, который был также получен из IV. 100 г ацетата Δ<sup>5</sup>-16-прегнадиол-33-она-20 бромировались в CHCl<sub>3</sub> (30 мин., -60°, затем 20°), окислялись CrO<sub>3</sub> в 80%-ной CH<sub>3</sub>COOH (18 час., 20°) и обрабатывались Zn (20°, 45 мин., 100°, 15 мин.). При этом было получено 36,5—42,5 г ацетата Δ<sup>5</sup>-16, 17-секоандростенол-33-дикарбоновой-16, 17 к-ты, т. пл. 262—264° (из водн. сп.). [α]<sup>23</sup><sub>D</sub> - 97° (с 1, 33), метилирование 30 г которого с помощью CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> привело к 18 г III, т. пл. 112° (из C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>); 16-метиловый эфир, т. пл. 173—177° (из водн. ацетона). Окислением 10 г III с циклогексаном и Al(OAc)<sub>3</sub> в C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> (110°, 45 мин.) получен IV, т. пл. 99—101° (из эф.-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>), [α]<sup>24</sup><sub>D</sub> + 28°. Неочищ. IV (9—10 г) после обработки (CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub> и эфиром BF<sub>3</sub> (20°, 12 час.), дал диметиловый эфир 3-этиленкетала Δ<sup>4</sup>-16, 17-секоандростенол-3-дикарбоновой-16, 17 к-ты (VIII), т. пл. 187—189° (из водн. CH<sub>3</sub>OH), [α]<sup>24</sup><sub>D</sub> - 63° (с 0,326). Обработка 2 г VIII Na в эфире и жидком NH<sub>3</sub> (1,5 часа) позволила получить 3-этиленкеталь I (IX), т. пл. 238—241° (из сп.), [α]<sup>22</sup><sub>D</sub> - 125° (с 0,2986), ацетат IX (IXa), т. пл. 217—221°, [α]<sup>21</sup><sub>D</sub> - 165° (с 0,504). Нагреванием 600 мг IX с 90%-ной CH<sub>3</sub>COOH (100°, 45 мин.), ацетилированием и хроматографированием на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> был получен Ia, т. пл. 196—198° (из ацетона-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>), [α]<sup>24</sup><sub>D</sub> - 48° (с 0,414), полученный также при омылении IX метанолем р-ром H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (75°, 45 мин.) и ацетилировании. 300 мг Ia были омылены KHSO<sub>4</sub> в водн. CH<sub>3</sub>OH (20°, 18 час.) в I, т. пл. 160°, [α]<sup>24</sup><sub>D</sub> - 65° (с 0,472). Путем обработки 3г III CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Cl в пиридине (20°, 12 час.), а затем безводн. CH<sub>3</sub>OH (75°, 3 часа) получен метиловый эфир 3-О-метил-Δ<sup>5</sup>-16, 17-секоандростенол-33-дикарбоновой-16, 17 к-ты, т. пл. 87°, [α]<sup>23</sup><sub>D</sub> - 58° (с 0,548), который циклизовался Na в эфире и жидком NH<sub>3</sub> в 3-О-метил-Δ<sup>5</sup>-андростендиол-33, 173-он-16, т. пл. 188—191°. Аналогичная циклизация 5,46 г IIIa Na в эфире и жидком NH<sub>3</sub> привела к V, т. пл. 202—205° (из водн. CH<sub>3</sub>OH), [α]<sup>20</sup><sub>D</sub> - 195° (с 0,476); диацетат V (Va), т. пл. 123—124°, [α]<sup>23</sup><sub>D</sub> - 183° (с 0,676). Путем обработки CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Cl и пиридином (20°, 16 час.) 200 мг 3-О-метил-Δ<sup>5</sup>-андростендиол-33, 163, 173 были превращены в дитолуолсульфонат, т. пл. 180—181° (из хлор.). Когда 500 мг VII окислялись Al(OAc)<sub>3</sub> в C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> и ацетоне (80°, 18 час.) и смесь хроматографировалась на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, то был выделен I, т. пл. 196° (из ацетона-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>). Бензонилрование 3-О-метил-Δ<sup>5</sup>-андростендиол-33, 163, 173 (X) привело к дибензоату X (Xa), т. пл. 200°, [α]<sup>24</sup><sub>D</sub> - 162° (с 0,26), а обработка 230 мг Xa (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O и CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H (100°, 1 час) привела к 3,16 (177)-ди-ацетату-17(16?)-бензоату VII, т. пл. 148° (из ацетона-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>). Микробиологич. окислением VII с помощью

*Corynebacterium medilinum* (Fischer, «Newer Methods of Prep. Org. Chem., N.-Y., 1948, 191) был получен II, т. пл. 191—192° (из ацетона- $C_6H_{14}$ ),  $[\alpha]^{20}_D + 80^\circ$  (с 0,2596), диацетат II (IIa), т. пл. 139—140° (из ацетона- $C_6H_{14}$ ),  $[\alpha]^{20}_D + 12^\circ$  (с 0,259). Восстановление 700 мг IX амальгамой Na в  $C_2H_5OH$  и  $CH_3COOH$  (40°), ацетилирование и хроматографирование привели к IIa, т. пл. 139—140°.



R =  $-OCH_2CH_2O-$ , R' = H, R'' = O; IXa R =  $-OCH_2CH_2O-$ , R' =  $-COCH_3$ , R'' = O



Когда же восстановление 370 мг IX проводилось с добавлением 50%-ной  $CH_3COOH$ , то был получен диацетат  $\Delta^4$ -андростендиол-16 $\beta$ , 17 $\beta$ -она-3, т. пл. 198—199°. Восстановлением 1,8 г VIII  $LiAlH_4$  в эфире позволило получить 3-этиленкеталь  $\Delta^4$ -16,17-секоандростендиол-16, 17-она-3 (XI), т. пл. 182—184° (из водн.  $CH_3OH$ ),  $[\alpha]^{20}_D - 47^\circ$  (с 0,386), диацетат XI, т. пл. 105—107°,  $[\alpha]^{20}_D - 30^\circ$  (с 0,412). 1 г XI был омылен  $H_2SO_4$  в водн.  $CH_3OH$  (45 мин., 80°) в  $\Delta^4$ -16,17-секоандростендиол-16, 17-она-3, т. пл. 150—151° (из ацетона- $C_6H_{14}$ ),  $[\alpha]^{20}_D + 111^\circ$  (с 0,398). Когда 2 г 3 $\beta$ -метоксис-16-оксимино- $\Delta^4$ -андростенона-17 (т. пл. 197—199°) обрабатывались безводн.  $Na_2SO_3$  в  $CH_3COOH$  (100°, 20 мин.), водой (100°, 45 мин.) и HCl-к-той (100°, 30 мин.), то был получен 3-O-метил- $\Delta^4$ -андростендиол-3 $\beta$ -дион-16,17, т. пл. 204—206° (из ацетона- $C_6H_{14}$ ),  $[\alpha]^{20}_D - 206^\circ$  (с 0,294); диоксим, т. пл. 230—232°. Кипячением *n*-толуолсульфонилгидразона  $\Delta^4$ -андростендиол-3 $\beta$ -она-17 (т. пл. 170—172°) с Na в  $(CH_3OH)_2$  (7 час.), ацетилированием и хроматографированием был получен диацетат  $\Delta^4$ -андростендиол-3 $\beta$ , 17 $\beta$ , т. пл. 159°, а 6,56 г диацетата  $\Delta^4$ -16,17-секоандростендиол-3 $\beta$ , 17 $\beta$  при окислении  $C_6H_5COOH$  в  $C_6H_6$  (72 часа, 0°), омылении водно-метанольным р-ром KOH (75°, 1 час.), ацетилировании и хроматографировании дали диацетат  $\Delta^4$ -андростендиол-3 $\beta$ , 17 $\beta$ -она-16, т. пл. 125°, а ацетат 5a, 6a-оксис  $\Delta^4$ -андростендиол-3 $\beta$ -она-17, т. пл. 215°. Восстановление 2,72 г диацетата  $\Delta^4$ -андростендиол-3 $\beta$ , 16a-она-17  $LiAlH_4$  в эфире и ацетилирование привело к триацетату VII, т. пл. 183—184° (из ацетона- $C_6H_{14}$ ), а пропонилирование с помощью  $CH_3CH_2COCI$  и пиридина (1 час, 100°) привело к трипропионату VII, т. пл. 149°,  $[\alpha]^{20}_D - 103^\circ$  (с 0,301). Все  $[\alpha]_D$  измерены в  $CHCl_3$ . В статье даются спектральные характеристики полученных соединений. А. Камерняцкий

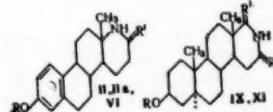
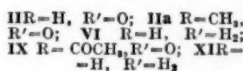
#### 8195. Микробиологические превращения стероидов.

XIV. Получение третичного окстероида, 10  $\xi$ -оксис-19-нортестостерона. Педерсон, Кембелл, Бабкок, Эштейн, Меррей, Уэйн-трауб, Микс, Мейстер, Рейнек, Питерсон (Microbiological transformations of steroid. XIV. The preparation of a tertiary hydroxy steroid, 10  $\xi$ -hydroxy-19-nortestosterone. Pederson R. L., Campbell J. A., Babcock J. C., Epstein S. H., Murray H. C., Weintraub A., Meeks R. C., Meister P. D., Reineke L. M., Peterson D. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 7, 1512—1513 (англ.). При действии *Rhizopus nigricans* на 19-нортестостерон (25 г) образуется смесь окстероидов, которую извлекают  $CH_2Cl_2$ . Из экстракта выделяют 4,1 г 6 $\beta$ -оксис-19-нортестостерона (I), т. пл. 217—219°,  $[\alpha]_D - 63^\circ$  ( $CH_3OH$ ); диацетат I, т. пл. 137—138°. Окисление I приводит к  $\Delta^4$ -эстрептрину-3,6,17, т. пл. 155—157°. Под влиянием

щелочи I перегруппировывается в эстрандион-3,6-ол-17,  $\beta$ , т. пл. 145—146°,  $[\alpha]_D - 14^\circ$  ( $CH_3OH$ ). Смесь в-в, содержащихся в маточном р-ре от I, хроматографируют на флоризиле. Смесью ацетон-петр. эфир (1:9) вымывают 0,31 г 10 $\xi$ -оксис-19-нортестостерона (II), т. пл. 199—205°,  $[\alpha]_D + 76^\circ$  ( $CH_3OH$ ); 17-моноацетат II, т. пл. 184—185°. Окисление II приводит к  $\Delta^4$ -эстренол-10 $\xi$ -диону-3,17, т. пл. 198—201°. Структура II подтверждена также и хим. синтезом (гидроксिलированием  $\Delta^5(10)$ -эстренол-3-ола-17 $\beta$   $OsO_4$  с последующей дегидратацией). 15%-ным р-ром ацетона в петр. эфире вымывают еще 0,75 г I. Вымыванием 20%-ным р-ром ацетона в петр. эфире выделяют 1,1 г 11a-оксис-19-нортестостерона (III), т. пл. 167—168°,  $[\alpha]_D - 46^\circ$  (хлф.). Выделена также и полиморфная форма III с т. пл. 185—187°; диацетат III, т. пл. 190,5—191,5°  $[\alpha]_D - 39,6^\circ$  (хлф.). Окислением III получают 19-нордестостерон, т. пл. 213,5—215°,  $[\alpha]_D + 145^\circ$  (хлф.). Сообщение XIII см. РЖХим, 1956, 32594. Г. Сегаль

8196. 17- и 17a-аза-D-гомостероиды. Риган, Хейс (17-and 17a-aza-D-homosteroids. Rigan Bernard M., Hayes F. Newton, J. Amer. Chem. Soc., 1956, № 3, 639—643 (англ.))

Для исследования физиологич. активности синтезированы некоторые аза-D-гомостероиды путем Бекмановской перегруппировки оксимов 17- или 16-кетостероидов. Из оксима эстрола (I) или оксима 3-метоксистерона (Ia) получены 17a-аза-D-гомостерон (II) или 3-мето-



ксипроизводное II (IIa) соответственно. Строение IIa подтверждается гидролизом в аминокислоте с легко атерифицирующимся карбоксил-13a-амино- $\Delta^{1,3,5(10)}$ -13,17-секоэстратриен-3-карбовую-17 к-ту (III); хлоргидрат (III) при нейтр-ции щелочью дает II. При щел. гидролизе N-бензильного производного II (IIb) образуется N-бензат III (IIla). Подобным образом перегруппировывается и оксим 3-ацетата  $\Delta^4$ -андростендиол-3 $\beta$ -она-17 (IV). При этом образуется 3-ацетат (Va) лактама 13a-амино- $\Delta^4$ -13,17-секоандростендиол-3 $\beta$ -карбовой-17 к-ты (V). Восстановлением II и IIa и Va или V с  $LiAlH_4$  получены соответствующие амины:  $\Delta^{1,3,5(10)}$ -17a-аза-D-гомостратриен-3 (VI), 3-метильный эфир VI (VIa) и  $\Delta^4$ -17a-аза-D-гомостратриен-3 (VII). Аналогичная перегруппировка 3-ацетата 16-монооксима  $\Delta^4$ -андростендиол-3 $\beta$ -диона-16,17 (VIII) приводит к образованию 3-ацетата 16,17-имида  $\Delta^4$ -16,17-секоандростендиол-3 $\beta$ -дикарбовой-16,17 к-ты (IX), IX при гидролизе дает известную  $\Delta^4$ -16,17-секоандростендиол-3 $\beta$ -дикарбовую-16,17 к-ту (X). В качестве промежуточного продукта гидролиза выделена амидокислота (Xa). IX восстановлен  $LiAlH_4$  до  $\Delta^4$ -17a-аза-D-гомостратриен-3 (XI). V и VII окислены по Оппенгауэру до 13, 17-лактам 13a-амино- $\Delta^4$ -13,17-секоандростендиол-3-карбовой-17 к-ты (XII) и  $\Delta^4$ -17a-аза-D-гомостратриен-3 (XIII) соответственно. К р-ру 20 г I в 700 мл диоксана прибавляют 20 мл  $SOCl_2$  при 40° в течение 5 мин., нагревают до 49°, размешивают 10 мин. и добавляют 2 л р-ра  $NaHCO_3$ , осадок растворяют в  $CH_3OH$ , получают 16,5 г II, т. пл. 383—385° (из  $CH_3COOH$ ), 3-бензоат, т. пл. 320—322° (из  $CH_3OH-CHCl_3$ ). 2 г Ia (получен метилированием синтетич. D-эстрола с последующим оксимированием, т. пл. 195—196° (из  $CH_3OH$ ),  $[\alpha]^{20}_D + 72^\circ$  (с 0,757; в диоксане)) обрабатывают, как указано выше; после кристаллизации из водн.  $CH_3OH$  получают 1,6 г

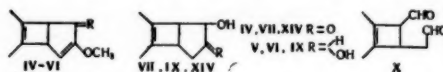


IIa, т. пл. 222—224°,  $[\alpha]_D^{25} + 95^\circ$  (с 0,776; в диоксане). IIa получен так же метилированием II диметилсульфатом. Кипятят р-р 5 г II в смеси 1 г  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 250 мл конц.  $\text{HCl}$  30 час. в атмосфере  $\text{N}_2$ , остаток, после удаления р-рителя в вакууме, растирают с  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  (4:1) и фильтруют осадок II ( $\sim 2,5$  г), из фильтра получают 2,7 г хлоргидрата III (XIV), т. пл. 375—380° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -этилацетат),  $[\alpha]_D^{25} + 115^\circ$  (с 0,765; в см.). Кипячением 500 мг XIV в 10 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , содержащих 0,33 г  $\text{HCl}$ , в течение 3 час. получен метиловый эфир XIV, т. пл. 375—380° (разл.; из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -эф.),  $[\alpha]_D^{25} + 100^\circ$  (с 0,730; в см.). 1,3 г II помещают в экстрактор Сокслета и экстрагируют кипящим диоксаном, содержащим 1,3 г  $\text{LiAlH}_4$  12 час., получают 0,96 г VI, т. пл. 312—315° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); таким же восстановлением IIa получен VIa, т. пл. 135—136° (из эф.); хлоргидрат, т. пл. > 340°; нитрит, т. пл. 232—233° (разл.); N-ацетат, т. пл. 189—190° (из см.). К р-ру 10 г IV в 175 мл диоксана добавляют 5 мл  $\text{SOCl}_2$  в 25 мл диоксана при 15° через 15 мин. Реакционную массу разбавляют водой, нейтрализуют водн.  $\text{NH}_3$  и экстрагируют  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , получают 6,45 г Va, т. пл. 289—292°; гидролизом Va метанольным KOH получен V, т. пл. 295—297° (из  $\text{CH}_2\text{Cl}_2-\text{CH}_3\text{OH}$ ). Нагревают 303 мг Va с 2 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и 5 мл пиридина при 100°, получают 372 мг N, O-диацетата V, т. пл. 160—162°. Медленно перегоняют р-р 2,4 г V в 24 мл циклогексанона, 100 мл диоксана и 85 мл толуола, одновременно прибавляют 2,2 г Al-изопропилата в 11 мл толуола и затем 60 мл толуола в течение 2 час.; кипятят 4 часа и обрабатывают обычным образом, получают 2,19 г XII, т. пл. 261—263° (из этилацетата),  $[\alpha]_D^{25} + 85^\circ$  (с 0,825; в см.); N-бензоат, т. пл. 213—216° (из этилацетата). Кипятят 3 г Va (или V) и 1 г  $\text{LiAlH}_4$  в 300 мл диоксана 2 дня, получают 2,3 г VII, т. пл. 231—233° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); хлоргидрат, т. пл. 333—336° (разл.); O, N-диацетат (VIIa), т. пл. 197—198° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); N-моноацетат VII (получен частичным омылением VIIa, метанольным NaOH), т. пл. 278—280° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Окисляют 2 г VII, как указано выше, получают 1,68 г XIII, т. пл. 136—138°; хлоргидрат, т. пл. 325° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -этилацетата); N-ацетат, т. пл. 155—157° (из ацетона-изопропилового эф.); N-бензоат, т. пл. 234—236 (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Обрабатывают 4,1 г VIII 20 мл  $\text{SOCl}_2$  при 0—5° 1 час и 1 час при 20°, избыток реагента удаляют в вакууме, получают 2,79 г IX, т. пл. 257—259° (из этилацетата). Р-р 238 мг IX в 50 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  обрабатывают 10 мл 0,28 н. NaOH в течение 12 час., кипятят 3 часа, из щел. вытяжек получают 201 мг Ха, т. пл. 255—257° (из см.). Смесь 155 мг IX, 3 г KOH и 9 мл воды нагревают в автоклаве при 110° 12 дней, получают 122 мг X, т. пл. 250—251°. Восстанавливают 1,6 г IX с 1,6 г  $\text{LiAlH}_4$  в 320 мл эфира кипячением в аппарате Сокслета в течение 3 дней, получают 1,21 г XI, т. пл. 191—193° (из  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ ); хлоргидрат, т. пл. 318—320° (разл.); O, N-диацетат, т. пл. 208—210° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Приведены данные УФ-спектров для IIa, XII, XIII и некоторых их производных. Э. Мистрюков

**8197. Колхицин и родственные ему соединения. Часть XIV.** Структура  $\beta$ - и  $\gamma$ -люмиколхицинов. Форбс (Colchicine and related compounds. Part XIV. Structure of  $\beta$ - and  $\gamma$ -lumicolchicine. Forbes E. J.), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 3864—3870 (англ.)

Изучалось строение  $\beta$ -люмиколхицина (I) и  $\gamma$ -люмиколхицина (II) — продуктов изменения колхицина (III) под влиянием солнечного света (Grew, Wulf, Chem. Ber., 1951, 84, 621; Šantavý, Coll. Czech. Chem. Comm., 1951, 16, 655). Различия между I и II, как об этом свидетельствуют результаты р-ций их распада и спектрографич. данные, являются стереохим., а не структурным. Тетрациклич. строение I и II, возникшее в результате перегруппировки двойных связей в трополоновом коль-

це III, предположено на основании потребления 2, а не 3 моль  $\text{H}_2$  при гидрировании I и II с  $\text{PtO}_2$  и 1 атома O при титровании  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ . Наиболее вероятным является строение, выражаемое частичной ф-лой (IV). УФ-спектры и р-ции I и II подтверждают ф-лу IV. В частности, свойства дигидро-I (V) и дигидро-II (VI) говорят за наличие метилокислой эфирной группировки в I и II. Осуществлен следующий ряд р-ций: V омылен и н. HCl. Диметилдигидро-I (VII) образует 2,4-динитрофенилоззон (VIII), идентичный таковому, получаемому непосредственно из I. При восстановлении  $\text{NaBH}_4$  VII переходит в гликоль (IX), который после окисления  $\text{NaIO}_4$  дает диальдегид (X), охарактеризованный через бис-2,4-динитрофенилгидразон (XI). Факт



образования из X в-ва XI, а не продукта внутренней альдольной конденсации, тоже говорит за тетрациклич. строение. II в таком же ряду р-ций показал полную аналогию с I. При окислении I  $\text{KMnO}_4$  получается 3, 4, 5-триметоксифталевая к-та. Диоксим (XII) диметил- $\alpha$ -люмиколхицина получен непосредственно из I,  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , т. пл. 184—186° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), из маточного р-ра выделен изомер, т. пл. 233—234° (из см.). Из помещенного в запаянные трубки р-ра 5 г III в 2 л воды после воздействия солнечного света в течение 8—10 недель получили путем дробной кристаллизации  $\alpha$ -люмиколхицин (XIII), II и I. Растворение III и заполнение стеклянных трубок проводили в атмосфере  $\text{N}_2$ . Соотношение полученных кол-в XIII, I и II составило 1:15,05:1,23, суммарно выход 90,8%; V,  $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{N}$ , т. пл. 195° (из водн. см.); ацетиловое производное (АП) (в подлиннике здесь и далее ошибочно сказано «ацетат»)  $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{O}_7\text{N}$ , т. пл. 221° (из водн. см.); VII  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}$ , т. пл. 208° (из водн. см.); АП  $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{O}_7\text{N}$ , т. пл. 192° (из бэл.-петр. эф.); оксим  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}_2$ , т. пл. 238° (из водн. см.); диоксим (изомер XII), т. пл. 175—176° (из см.); VIII  $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{O}_{12}\text{N}_6$ , т. пл. 212° (из  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ). Без выделения и характеристики IX получен XI  $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{O}_{12}\text{N}_6$ , т. пл. 150° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); VI, т. пл. 204° (из водн. см.). Диметилдигидро- $\gamma$ -люмиколхицин (XIV), т. пл. 238° (из водн. см.); АП, т. пл. 237° (из этилацетата-петр. эф.); оксим, т. пл. 193° (из водн. см.). Бис-2,4-динитрофенилгидразон из II (диальдегид-ф-ла X), т. пл. 144°,  $\lambda_{\text{макс}}$  (в см.) 356 м $\mu$ . Часть XIII см. РЖХМ, 1956, 22538.

**8198. Константы диссоциации некоторых соединений, родственных лизергиновой кислоте. (3-Диметиламинопропионовая кислота, дигидроарекадин, эггонин и их производные). Чилтон, Стенлейк (Dissociation constants of some compounds related to lysergic acid, (3-Dimethylaminopropionic acid, dihydroarecaine, eggonine and their derivatives.) Chilton J., Stanlake J. B.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1955, 7, № 12, 1004—1011 (англ.)**

Потенциометрическим титрованием определены константы диссоциации второй ступени  $K'_a$  ряда в-в, структурно родственных лизергиновой к-те: 3-диметиламинопропионовой к-ты (I), дигидроарекадина (II), арекадина (III), эггонина (IV),  $\psi$ -эггонина (V) и их эфиров при 25°. Для I—V  $pK'_a$  равны соответственно 9,85; 9,70; 9,07; 10,91; 9,70. Для этилового эфира I и метиловых эфиров II—V  $pK'_a$  равны 8,60; 8,45; 7,70; 9,22; 8,21. Величина  $\Delta pK'_a$  — разности  $pK'_a$  аминокис-

лоты и эфира — зависит от формы пиперидинового цикла. Для II наиболее вероятна форма «кресла» с экваториальным расположением карбоксильной группы. Величины  $\Delta rK'_a$  для I, II, III и V близки между собой и заметно меньше, чем  $\Delta rK'_a$  для IV, что указывает на ослабление основных свойств в изомере, у которого основная и кислотная группы удалены друг от друга. Двойная связь в III не меняет формы кольца сравнительно с II. Авторы считают, что в лизергиновой к-те и в алкалоидах спорыньи карбоксил при C<sub>8</sub> удален от N<sub>(6)</sub>.

8199 Алкалоиды *Rauwolfia canescens* Linn. III. Псевдорезерпин. Клоос, Келлер, Вильямс, Куссеров (Alkaloids of *Rauwolfia canescens* Linn. III. Pseudoreserpine. Kloos H. W., Keller F., Williams R. E., Kusserow G. W., Chemistry and Industry, 1956, № 12, 187—188 (англ.).

Из *Rauwolfia canescens* выделен новый резерпиноподобный алкалоид — псевдорезерпин (I) C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, т. пл. 257—258°,  $[\alpha]^{24}_D$  —65 ± 2° (с 1; хлф.). УФ-спектр I идентичен таковому резерпина (II). ИК-спектр I показывает полосы поглощения, характерные для II, кроме того — 2,81 м, это указывает на присутствие OH-группы, что было подтверждено получением из I О-ацетилпроизводного, т. пл. 150—154°. При действии CH<sub>3</sub>ONa на I, помимо метил-3,4,5-триметоксисбензоата, образует метилпсевдорезерпинат (III), т. пл. 234—237°,  $[\alpha]^{24}_D$  —102 ± 3° (с 0,5; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N). При восстановлении I LiAlH<sub>4</sub> получен триол C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, т. пл. 230—231°. II был обработан 48%-ной HBr и затем диазометаном; получен метил-17-нор-3-изорезерпинат (IV), т. пл. 265—266°,  $[\alpha]^{24}_D$  —69° (с 0,5; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N). III и IV неидентичны. Из III при действии (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O (6 час. кипения) в результате ацетилирования и элимеризации получен дицетат (т. пл. 291—292°,  $[\alpha]^{24}_D$  —87° (с 0,5; хлф.)) идентичный дицетату IV. Этим устанавливается кольцевая система III, который является производным 3-эпиалловохимбана или алловохимбана, также установлено положение замещающих групп. Т-ры плавления определены в вакууме. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 29143.

8200. Алкалоиды *Atherosperma moschatum* Labill. I. Выделение алкалоидов и строение берберина. Бик, Клизи, Кроу (The alkaloids of *Atherosperma moschatum* Labill. I. Isolation of the alkaloids and structure of berbamine. Bick J. R. C., Clezy P. S., Crow W. D.), Austral. J. Chem., 1956, 9, № 1, 111—119 (англ.).

Из коры *Atherosperma moschatum* Labill. выделены бербамин (I) и изотетрандин (II), а также изокориин (III) и новые алкалоиды — атероспермин (IV) C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N, атероспермидин (V) C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N и сперматеридин (VI) C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N. Содержимое в коре в %: I 1,6; II 0,06; III 0,007; IV 0,005; V 0,006; VI 0,002. В листьях обнаружены следы алкалоида сперматерина. V и VI, как полагают авторы, являющиеся изохинолиновыми алкалоидами типа берберина. Они образуют желто-зеленые флуоресцирующие р-ры в органич. р-рителях и дают красные соли. Полученный из I О-этилбербамин (VII) при разложении Na в жидком NH<sub>3</sub> образует (—)-О-этилармипавин (VIII) и (+)-метилкоккаурин, чем окончательно установлено положение OH-группы в I. Гофмановское расщепление и озонлиз VII приводят к 2-этоксис-5,4'-диформилдифениловому эфиру (IX). Упаренный метанольный экстракт коры экстрагируют бензином при 60°, CH<sub>3</sub>ON отгоняют, остаток обрабатывают насыщ. р-ром NaHCO<sub>3</sub> и экстрагируют CHCl<sub>3</sub>. Отделяют фенольные основания. Смесь оснований растворяют в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, по охлаждению выпадает аддукт I + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, т. пл. 129—134° (разл.; из бал.), нагреванием при 150°

в вакууме получают I. Содержащуюся в маточном р-ре после кристаллизации I смесь в-в разделяют методом противоточного распределения и очищают хроматографией на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. IV, т. пл. 199—200° (из ацетона-петр. эф.); пикрат, т. пл. 189—190° (из ацетона-CH<sub>3</sub>OH); перхлорат, т. пл. 195—196° (из 50%-ного водн. сп.). V т. пл. 276—278° (разл.; из хлф.), R<sub>p</sub> 0,83; хлоргидрат, т. пл. 256—258° (разл.; из 5%-ной HCl); VI, т. пл. 276—278° (разл.; из хлф.); хлоргидрат, т. пл. 289—292° (разл.; из 5%-ной HCl). VII, т. пл. 186—188° (из эф. и затем из CH<sub>3</sub>OH),  $[\alpha]^{20}_D$  +129° (с 0,5; хлф.). К р-ру 0,8 г I в 10 мл C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> и 300 мл жидкого NH<sub>3</sub> прибавляют постепенно 2 г Na, удаляют NH<sub>3</sub>, выделяют VIII (йодметилат, т. пл. 195—197°,  $[\alpha]^{18}_D$  —80,1° (с 0,3; сп.)) и основание, которое после метилирования CH<sub>3</sub>N<sub>2</sub> дало (+)-О-метилармипавин (йодметилат, т. пл. 134° (из CH<sub>3</sub>OH),  $[\alpha]^{18}_D$  +120,1° (с 0,3; сп.)). Продукт Гофмановского расщепления I (из 5 г I) озонируют в 5%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, выделяют IX, выход 0,2 г, т. пл. 59°.

Л. Нейман

8201. Алкалоиды *Toddalia aculeata*. Идентичность тоддалина с хелеритрином. Говиндачари, Тхьягараджан (Alkaloids of *Toddalia aculeata*: Identity of toddaline with chelerythrine. Govindachari T. R., Thyagarajan B. S.), J. Chem. Soc., 1956, March, 769—771 (англ.).

Установлена идентичность тоддалина (I) (Dey, Pillay, Arch. Pharmazie, 1933, 271, 477) и хелеритрина. Произведено выделение из *Toddalia aculeata* I и тоддалинина (ссылку см. выше).

Л. Алексеева

8202. Алкалоиды семейства *Menispermaceae*. XIX. Исследование «хлоргидрата бебиринна» (Gehe). Кондо, Сатоми, Одэра (Alkaloids of *Menispermaceae* Plants. XIX. Examination of «Bebeerine Hydrochloride» (Gehe). Kondo Heisaburo, Satomi Masakichi, Odera Toshiko) 乙卯研究所年報, Ицуу канкюсё нэмпо, Annual Rept ITSUU Lab., 1953, 4, 12—15 (Япон.), 59—64 (англ.).

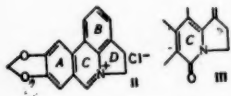
Из препарата «хлоргидрат бебиринна» (I) выделен алкалоид d-хондокурин (II) и ряд неидентифицированных в-в. Хлорметилат II по курапендобиному действию в 3,5 раза активнее d-тубокуринхлорида. Водн. р-р 10 г I подщелачивают Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, осадок экстрагируют эфиром. Остаток растворяют в 5%-ной CH<sub>3</sub>COOH, обрабатывают Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и снова экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт упаривают, остаток (1,4 г, т. пл. 175—181°; разл.) обрабатывают CH<sub>3</sub>OH, выпадает II, т. пл. 231—234° (из CH<sub>3</sub>OH),  $[\alpha]^{24}_D$  +186° (с 1,2; 1 п. HCl); хлорметилат II, т. пл. 259—261° (разл.),  $[\alpha]^{12}_D$  +198° (с 1,7 CH<sub>3</sub>OH). 0,5 г II, 4,5 мл 0,5 п. р-ра KOH в CH<sub>3</sub>OH и 2,5 г CH<sub>3</sub>I нагревают 3,5 часа, получают 0,65 г кристаллич. в-ва, т. пл. 256—259°; хлорметилат, т. пл. 227—231°; смешанная проба с О,О'-диметилтубокуринхлоридом депрессия т-ры плавления не показала. Остаток после обработки эфиром основания I (~7 г) экстрагируют 7 дней C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, из вытяжки получают 0,3 г кристаллич. продукта, т. пл. 258—261° (из CH<sub>3</sub>OH); хлорметилат, т. пл. 244—250° (разл.),  $[\alpha]^{20}_D$  +83,8° (с 0,8; вода). В-во, нерастворимое в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, экстрагируют CHCl<sub>3</sub>, из экстракта получают продукт (10% от веса I), который далее растворяют в 5%-ной CH<sub>3</sub>COOH, р-р подщелачивают Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и экстрагируют C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, из экстракта выпадает кристаллы, т. пл. 303°; йодметилат, т. пл. 260—264° (разл.); хлорметилат, т. пл. 219—223° (разл.). Сообщение CVIII см. РЖХим, 1956, 75064.

Е. Цветков

8203. Алкалоиды *Lycoris*. XXVI. Реакция ликорина с галогенирующими веществами. Кондо, Такеда, Кодэра (Lycoris alkaloids. XXVI. Reaction of lycorine with halogenation reagents. Kondo Heisaburo, Takeda Kenichi, Kodera

Katsumi) 乙卯研究所年報. Ицуу кэнкюсё  
нампо, Annual Rept. ITSUU Lab., 1955, № 5, 14—18  
(япон.), 66—71 (англ.)

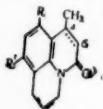
При действии на ликорин (I)  $\text{PCl}_5$  или  $\text{POCl}_3$  ароматизируется кольцо В и через промежуточное производное о-дигидрофенантридина образуется хлорид фенантридина (II), который легко окисляется в лактам (III). УФ-спектр III сходен со спектром N-метил-6,7-



метилendioксифенантридо-на (IV). III восстанавливается  $\text{LiAlH}_4$  во II и не гидрируется каталитически. Дигидроликорин (V) с  $\text{POCl}_3$  образует ангидродигидроликорин (VI), ранее полученный Кондо (J. Pharm. Soc. Japan, 1928, 48, 223). 2 г I нагревали с 2 г  $\text{PCl}_5$  15 мин. (95—100°), выход II 0,3 г,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , т. пл. 265—266° (разл.; из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); нитрат, т. пл. 270° (разл.); пикрат, т. пл. 260, 5—261° (разл.); йодид, т. пл. 304—305° (разл.). II получен также из 1,5 г I и 5,5 г  $\text{POCl}_3$  (100°, 45 мин.). 100 мг II нагревали 30 мин. с 4%-ным спирт. р-ром  $\text{NaOH}$ , III извлекали  $\text{CHCl}_3$ , выход 25 мг,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ , т. пл. 230—231° (из 94%-ного сп.). Из 100 мг II в 10 мл 5%-ного р-ра  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  и 10 мл 5%-ного р-ра  $\text{NaOH}$  (100°, 10 мин., потом 18°, 3 часа) получили 10 мг III. 0,6 г V с 4 г  $\text{POCl}_3$  кипятили 45 мин., выливали в 50 мл воды, подщелачивали 120 мл 5%-ного  $\text{NaOH}$ , VI извлекали  $\text{CHCl}_3$ , очищали, пропуская эфир. р-р через  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , выход 0,11 г,  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ , т. пл. 103—104° (из эф.-петр. эф., 1:1). 100 мг N-метил-о-дигидрофенантридина, 100 мл эфира, 10 мл спирта, 3 капли конц.  $\text{HCl}$  выдерживали при 18° 3—4 дня; выделен хлорид N-метилфенантридина, т. пл. 169—170° (разл., из воды); йодид, т. пл. 198—200°. Приведены кривые УФ-спектров III и IV. А. Беликов

8204. Строение лактамкарбоновой кислоты из аннотинина. Валента, Уиснер, Банкевич, Гиндерсон, Литл (The structure of the lactam carboxylic acid from annotinine. Valenta Z., Wiesner K., Bankiewicz C., Henderson D. R., Little J. S.), Chemistry and Industry, 1956, Apr., R40 (англ.)

При дегидрировании аминокислоты, полученной окислением аннотинина, образуется лактамкарбоновая к-та  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$  (I), которая декарбоксилирована до лактама  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ON}$  (II), т. пл. 70°, кроме того, выделено в-во  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ON}$  (III), т. пл. 130°, идентичное в-ву, получаемому дегидрированием II над  $\text{Pd/C}$  при 270°, а также полученному ранее (Reissert, Ber., 1892, 25, 114) конденсацией  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  (IV) с тетрагидрохинолином.



I, II, V а—б простая связь; III, VI а—б двойная связь; I R = COOH, R' = H, II, III R = R' = H; V R = H, R' = COOH, VI R = H, R' = CH<sub>2</sub>OH

При восстановлении III  $\text{NaHg}$ , согласно Рейссерту получено рацемич. II, т. пл. 45°. УФ-спектр I сходен с таковым м-ацетиламинобензойной к-ты, но не ее парак-изомера. Строение I может выражаться одной из двух ф-л (I и V). Оба эти соединения были синтезированы в форме рацематов. Сравнением УФ- и ИК-спектров метиловых эфиров синтетич. и природного в-в установлено строение I. 5-карбокситетрагидрохинолин превращается в метиловый эфир, который восстанавливают  $\text{LiAlH}_4$  в соответствующий спирт, т. пл. 128°; конденсация последнего с IV по Рейссерту получают в-во (VI), т. пл. 215°. Окислением VI  $\text{CrO}_3$  в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ , а затем  $\text{KMnO}_4$  в ацетоне получают к-ту, которая при

восстановлении  $\text{NaHg}$  дает V, т. пл. 226°. Синтез рацемич. I проводят по той же схеме, исходя из 7-карбокситетрагидрохинолина, который превращают в спирт, т. пл. 48°; и далее в рацемич. I, т. пл. 205—210° (разл.)

К. Уткина

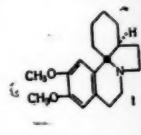
8205. Строение гемантидина Уайлдман (The structure of haemanthidine. Wildman W. C.), Chemistry and Industry, 1956, № 6, 123 (англ.)

Алкалоид гемантидин (I) (РЖХим, 1956, 967), является де-N-метилацетином, так как I с выходом 80% образует N-метилгемантидин, идентичный тацетину II. Известный ранее N-метилпанкратин (РЖХим, 1956, 19376) является II, а потому панкратин идентичен I. Лютеин, по-видимому, также идентичен I.

Л. Алексеева

8206. Синтез D,L-гексагидроапоэризонина. Белло (The synthesis of D,L-hexahydro-apoeryzotrine. Belleau B.), Chemistry and Industry, 1956, № 19, 410—411 (англ.)

Осуществлен синтез гексагидроапоэризонина I, которому недавно приписана спироструктура. Гексагидроиндол и 3,4-диметоксифенилацетилхлорид в  $\text{C}_6\text{H}_6$  в условиях р-ции Шоттен-Бауманна образуют 2-(2'-гомовератрамидозил) - циклогексанон (II), выход 93%, т. пл. 89—90°. При нагревании II со смесью  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  (1:1) 3 часа при 100° получен 8-оксогексагидроапоэризонин (III), выход 71%, т. пл. 147—148° и 158—159° (диморфен).



III восстановлен  $\text{LiAlH}_4$ , получен I, выход 65%, маслянистое основание; хлоридат, т. пл. 225—227° (разл.); пикрат, т. пл. 170—172° и 186—189° (диморфен). ИК-спектры пикратов синтетич. и натурального I идентичны. Л. Шаховский

8207. Оксиконитонин. Куксон, Треветт (Hydroxycocconine. Cookson R., C. Trevett M. E.), Chemistry and Industry, 1956, № 15, 276—277 (англ.)

Описанный ранее (РЖХим, 1955, 43135) оксиконитонин (I)  $\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{O}_5\text{N}$  получен действием  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  на ликоконитонин. Из I получены ангидро-йодидат  $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_7\text{N}$ , т. пл. 196—197° (т. размыгч. 191°; из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -ацетона), и ангидроперхлорат (II)  $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_{11}\text{NCl}$ , т. пл. 188—189° (т. размыгч. 182°; из этилацетата); обе соли при обработке р-ром  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  регенерируют I. Обсуждается возможность размыкания гетероцикла I при образовании ангидросолей. Приведены данные ИК-спектра II и УФ-спектров I и II.

Л. Алексеева

8208. Химия *Oriza japonica*. Цзян Да-цуй (常山の化学. 姜達衛), 中華醫藥雜誌, Чжунхуа исюэ цзачжи, 1954, № 11, 871—872 (кит.)

Научно-популярное изложение истории выделения, установления строения и синтеза алкалоидов *Oriza japonica*, а также описание их хим. и фармакологич. свойств.

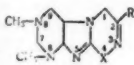
Р. Топштейн

8209. Исследование в ряду пуринов. I. Кетоны, замещенные в α-положении остатками теофиллина, бром-8-теофиллина и теобромина. Зельник, Перссон, Полоновский (Recherches dans la série des purines. I. Cétones substituées en α par les noyaux théophylline, bromo-8-théophylline et théobromine. Zelnick Raymond, Persson Marcel, Polonovski Michel), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 6, 888—892 (франц.)

Конденсация Na-производных теофиллина (I), бром-8-теофиллина (II) и теобромина (III) с различными α-галоидкетонами приводит к получению кетонов, связанных в α-положении с названными пуринами. Результаты р-ции зависят от характера галоида и от среды: бромкетоны реагируют более активно чем хлоркетоны



(ХК), прибавление КВг улучшает выход в р-ции с ХК; наилучшие результаты достигнуты в среде ацетона (IV); в спирте образуются окрашенные примеси. Синтезированные в-ва сохраняют способность нормально реагировать по СО-группе, но подвижность Вг в положении 8 значительно повышается при введении кетонного остатка в положении 7: р-ция 7-ацетонил-II (V) и 7-фенил-II (VI) с  $N_2H_4 \cdot H_2O$  (VII) или  $CH_3NHNH_2$  (VIII) сопровождается циклизацией с образованием нового гетероцикла — пиримидо-(4,5d)-3',4' (H)-азтриазин (3', 4'b)-имидазола; так получены соответственно (IX), (X), (XI); V и VI образуют оксимы, которые при нагревании с  $C_6H_5N$  циклизуются и превращаются в производные пиримидо-(4,5d)-4'(H)5',6(H)-оксадиазин-1', 2', 5' и (5',6'b)-имидазола (XII (и XIII) соответственно).



IX R = CH<sub>3</sub>, X = NH; X R = CH<sub>3</sub>, X = NCH<sub>3</sub>; XI R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = NH; XII R = CH<sub>3</sub>, X = O; XIII R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = O; XV R = CH<sub>3</sub>, X = NCOCH<sub>3</sub>; XVI R = CH<sub>3</sub>, X = NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN; XVII R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = NCOCH<sub>3</sub>; у всех в-в >C(=O) = 0 и >C(=O) = 0

Кипячением (9 час.) 0,05 моля Na-I, 0,05 моля ХК и 0,025 моля КВг в 200 мл сухого IV, отгонки IV и кристаллизации остатка из  $CH_3OH$  получены следующие производные I (перечислены заместители в положении 7, выход в %, т. пл. в °C): ацетонил, 75, 162; фенил, 78, 193; л-нитрофенил, 50, 183; ацетил-2-бензофуран, 60, 197 (из сп.) (оксим, т. пл. 246°, фенилгидразон, т. пл. ~230° (разл.)); дезил, 61,5, 177 (из сп.); γ-теофиллин-7-ацетонил (получен из 2-моля Na-I и 1 моля  $ClCH_2COCH_2Br$ ), 71, 346 (из сп. +  $CH_3COOH$ ), оксим, т. пл. 272° (разл.). Аналогично получены производные II (перечислены заместители в положении 7, выход в %, т. пл. в °C): ацетонил, 71, 203 (из сп.) (фенилгидразон, т. пл. 225° (разл.)); фенил, 81, 284 (из сп.); л-нитрофенил, 69, 222 (из IV). Аналогично получают из 20 г II, 10 г  $ClCH_2COOCH_3$  и 4 г КВг и 100 мл абс. спирта (6 час. кипения) 16,6 г 7-метилкарбоната-П. т. пл. 154°. Из 5 г Na-III, 2,3 г  $ClCH_2COCH_3$  и 1,5 г КВг в 75 мл сухого IV получено 2,6 г 7-ацетонил-III, т. пл. 167° (из сп.). Нагревают 3,2 г V, 1,1 г 90%-ного VII и 120 мл спирта (1 час. кипения), при охлаждении выпадает 2,5 г IX, т. возг. >310°. Из 3 г IX и 120 мл  $(CH_3CO)_2O$  (XIV), (3 часа кипения), получают (XV) выход 1,5 г, т. пл. ~310°. 5 г IX и 20 мл  $CH_2=CHCN$  кипятят 20 мин. с 1 мл 25%-ного водн. р-ра  $C_6H_5CH_2N(CH_3)OH$ , выход (XVI), 4,1 г, т. пл. 210—211° (из сп.). Кипятят 9,5 г VI, 2,8 г 90%-ного VII в 100 мл  $C_6H_5OH$  (XVII) 2 часа, выпадает 7 г XI, т. пл. ~320° (из сп. +  $CH_3COOH$ ). Из 4 г XI и 120 мл XIV (10 час. кипения) получают 4,1 г ацетата, т. пл. 275° (из XIV). 6,3 г V и р-р VIII в спирте кипятят 30 мин., выделяют 4,4 г X, т. пл. 278° (из XVII). Из 7 г оксима V (т. пл. 160° (разл.; из сп.)), 20 мл спирта и 20 мл  $C_6H_5N$  (1 час. кипения), получают XII, т. пл. ~320° (разл.; из 50%-ного сп.). 5,5 г VI, 25 мл  $C_6H_5N$ , 5,5 г  $NH_2OH \cdot HCl$ , 25 мл спирта кипятят 4 часа, выход XIII, 2,2 г, т. пл. 260° (разл.; из XVII).

8210. Синтез некоторых 6-замещенных аминопуринов. Скиннер, Шайв (Synthesis of some 6-substituted-aminopurines. Skinner Charles G., Shive William, J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 24, 6692—6693 (англ.))

Путем конденсации (~130°, запаянная трубка) 6-метилмеркаптопурина (I) с 2—3 экв 2-фурфурил-(I), бензил (III), 2-пиридилметил-(IV), 3-пиридилметил-(V), 4-пиридилметил-(VI) и 2-тенил-(VII) амина синтезируются соответствующие 6 замещ. аминопурины (VIII) (перечислены заместители, одинаковый с радикалом указанного амина, время р-ции в час, выход

в % и т. пл. в °C (разл.)); II, 12, 62, 269—270; III, 13, 66, 229; IV, 8, 45, 257; V, 7, 58, 259; VI, 10, 50, 265—266; VII, 12, 52, 250. VIII кристаллизуют из спирта или разб. спирта. В подтверждение ранней работы (см. РЖХим, 1956, 43327) показано, что VIII стимулируют рост некоторых видов растений. К 3 г 6-меркаптопурина, 1 экв 2 н. NaOH и 15 мл воды при сильном размешивании в течение 1 часа 9 порциями прибавляют 1 экв  $CH_3I$  (изменение pH от 9 до 7), после прибавления 40 мл воды и нагревания р-ра при pH 5 получают I, т. пл. 220° (разл.). Р. Глушков

8211. Исследование некоторых комплексов, образуемых кофеном в растворах. VI. Взаимодействие кофеина с сульфатазола, сульфадиазина, л-аминобензойной кислотой, бензокаином, люминалом и вероналом. Хигучи, Лак (Investigation of some complexes formed in solution by caffeine. IV. Interactions between caffeine and sulfathiazole, sulfadiazine, p-aminobenzoic acid, benzocaine, pheophorbital, and barbital. Higuchi Takeru, Lach John L., J. Amer. Pharmac. Assoc. Sci. Ed., 1954, 43, № 6, Part 1, 349—354 (англ.))

Установлено, что кофеин увеличивает растворимость в воде сульфатазола, сульфадиазина, л-аминобензойной к-ты, бензокаина, люминала (I) и веронала (II), вследствие образования с этими в-вами прочных комплексов типа 1 : 1 (при 15°). С I и II при 30° наблюдалось образование комплексов типа 1 : 2 и при 15° типа 1 : 1. Определены константы диссоциации полученных комплексов. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 42368. В. Алексеев

8212. Получение и свойства 8-хлортеофиллиновых солей некоторых азотсодержащих оснований. Лам, Бон (Preparation and properties of 8-chlorotheophylline salts of some nitrogen bases. Lam B. D. J., Bore F. W., J. Amer. Pharmac. Assoc. Sci. Ed., 1956, 45, № 3, 178—181 (англ.))

Получены соли 8-хлортеофиллина (I) с тремя синтетич. наркотиками основного характера — меверидином (лидолом) (II), леворфаном (II) и метопином (IV). Изучены оптич. кристаллографич. свойства 8-хлортеофиллинов (V) и III (VI), молекулярные соотношения обоих компонентов в V, VI и 8-хлортеофиллинате IV (VII) (методом потенциометрич. титрования), а также их ИК-спектры. Р-р основания из 0,3 г хлоргидрата в 25 мл спирта смешивают с взвесью 0,2 г I в 25 мл спирта при 60—70°, 30 мин. Р-р сгущают до 5 мл в вакууме при 30—35°, выделяют V, выход (на I) 28,6%, т. пл. 155—157° (из 2-пропанола (VIII)), высушивание при 100°/3 мм). 0,238 г III, 0,171 г I и 6 капель воды смешивают при 70—75° 30 мин., при охлаждении выделяют VI, выход 64% (на I), т. пл. 245—248° (из VIII). Аналогично из 0,208 г IV и 0,148 г I получают VII, выход 47%, т. пл. 171—175°. Е. Головинская

8213. Исследование в области полиенов. Часть I. Синтез кортикоцина. Шоу, Уайтинг. Часть II. Синтез космена. Нейлер, Уайтинг (Researches on polyenes. Part I. The synthesis of corticocin. Shaw B. L., Whiting M. C. Part II. The synthesis of cosmene. Nayler P., Whiting M. C., J. Chem. Soc., 1954, Sept., 3217—3221; Nov., 4006—4009 (англ.))

Часть I. Строение кортикоцина, пигмента, выделенного из грибка *Corticium roseum* (см. Erdman, Acta chem. scand., 1948, 2, 209) как додекагексаен-(1,12) дикарбоновой к-ты  $ROOC(CH=CH)_nCOOR$  (где R = H, n = 6), доказано синтезом по схеме:  $HC \equiv CCH_2CH_2C \equiv CH$  (II) →  $HC \equiv CCH_2CH_2C \equiv CCOOR$  (III) (R = H) → III (R =  $C_6H_5$ ) →  $HC \equiv CCH_2CH_2CH=CHCH_2OH$  (IV) →  $HC \equiv CCH_2CH_2CH=CHCOOH$  (V) →  $(C \equiv CCH_2CH_2CH=CHCOOR)_2$  (VI) → I (R = H, n = 6). При окислении

IV помимо V образуется гептен-2-ин-6-аль (VII), который переводят в V ( $R = H$ ), аналогично описанному (ср. Owen, J. Chem. Soc., 1943, 463). УФ-спектр синтетич. I ( $R = CH_3$ ,  $n = 6$ ) идентичен спектру в-ва, полученного из природной к-ты; на основании измерения ИК-спектров авторы (ср. ссылку) заключают, что синтезированный I ( $R = CH_3$ ,  $n = 6$ ), также как и природный имеет *транс*-конфигурацию по всем двойным связям. Синтетич. I ( $R = H$ ,  $n = 6$ ), полученный из плохо очищ. V, содержит значительную примесь I ( $R = H$ ,  $n = 5$ ), что доказано хроматографич. разделением их метиловых эфиров (приведен УФ-спектр I,  $R = CH_3$ ,  $n = 5$ ). Образование I ( $R = H$ ,  $n = 5$ ) авторы объясняют взаимодействием при синтезе VI  $HC \equiv C-CH_2CH_2COOH$ , побочно образующейся при окислении IV, с V и последующей изомеризацией дещен-1-дин-5,7-(1,10)-дикарбоновой к-ты в I ( $R = H$ ,  $n = 5$ ). Попытка получить I ( $R = H$ ,  $n = 6$ ) через 4-цианбути-1 (VIII), была неудачной, так как восстановлением VIII  $SnCl_2$  не удалось получить промежуточного продукта синтеза—пентин-5-аля. 12 г бутин-3-ил-1-тозилата (см. Eglinton, Whiting, J. Chem. Soc., 1950, 3650) добавляют к р-ру 32,5 г KCN в 20 мл  $H_2O$  и 200 мл  $CH_3OH$ , смесь кипятят 22 часа, охлаждают и фильтруют, осадок промывают  $CH_3OH$ , из маточного р-ра отгоняют р-ритель, остаток разбавляют водой и извлекают эфиром, выход VIII 50%, т. кип. 79°/35 мм,  $n_D^{20}$  1,4367. 7,8 г II прибавляют к р-ру  $C_2H_5MgBr$  (из 2,7 г Mg) в эфире, через 2 часа кипячения полученную суспензию карбоксилируют 100 г твердого  $CO_2$  в автоклаве, через сутки добавляют разб.  $H_2SO_4$ , водн. слой извлекают эфиром, эфирный р-ритель упаривают, остаток растирают в холодном  $C_6H_6$ , из нерастворившегося остатка выделяют гексадин-2,6-дикарбоновую к-ту, выход 22%, т. пл. 189—190° (разл., из  $C_6H_6$ ); фильтрат промывают  $Na_2CO_3$ , промывные воды подкисляют и извлекают эфиром, перегонка при 0,02 мм (т-ра бани 125—140°) дает III ( $R = H$ ), выход 18%, т. пл. 52,5—53,5° (из петр. эф. с т. кип. 40—60°). При обработке III, ( $R = H$ ) 10%-ным спирт. р-ром  $H_2SO_4$  при 20° в течение 6 дней получают III ( $R = C_2H_5$ ), выход 90%, т. кип. 90° (т-ра бани) 1,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4718. Гидрирование III ( $R = H$ ) приводит к гептанкарбоновой к-те; амид, т. пл. 93—95°. Р-р 3,9 г III ( $R = C_2H_5$ ) в 10 мл эфира прибавляют при перемешивании к суспензии 5 г  $LiAlH_4$  (70% чистоты) в 240 мл эфира, через 4,5 часа кипячения добавляют лед в  $H_2SO_4$ , получают IV, выход 94%, т. кип. 106° (т-ра бани) /14 мм,  $n_D^{20}$  1,4739;  $\alpha$ -нафтилуретан, т. пл. 101—102°. Смесь 4,35 г IV в 26,5 мл ацетона и 26 мл 6 н. р-ра  $CrO_3$  в 12 н.  $H_2SO_4$  перемешивают при 20° 2 часа, через 18 час. прибавляют воду, из нейтр. фракции выделяют VII, выход 69%, т. кип. 90° (т-ра бани)/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4838; семикарбазон, т. пл. 185—186° (из сп.); из кислой фракции выделяют V, выход 11%, т. пл. 82—83° (из  $H_2O$ ). Р-р 2,9 г VII в 40 мл петр. эфира (т. кип. 60—80°) встряхивают, пропуская  $O_2$  в присутствии 5 мг  $(CH_3COO)_2Mn$  (6 дней; 275 мл  $O_2$ ), выход V 30%. 650 мг V, 2 г  $SnCl_2$ , 3,5 г  $NH_4Cl$  в 20 мл  $H_2O$  и 20 мл ацетона встряхивают до поглощения 250 мл  $O_2$ , после удаления ацетона к остатку добавляют 40 мл  $H_2O$  и 10 мл сиропообразной  $H_3PO_4$ , осадок отфильтровывают, извлекают  $NaOH$ , после подкисления вытяжки получают VI ( $R = H$ ), выход 90%, т. разл. ~150°; VI ( $R = CH_3$ ), выход 60%, т. пл. 85—86° (из петр. эф. ст. кип. 80—100°). 586 мг VI ( $R = H$ ) кипятят в 30 мл 20%-ного КОН 1,5 часа, теплый р-р фильтруют, осадок промывают 20%-ным КОН и растворяют в горячей  $H_2O$ , содержащей немного  $NaOH$ , профильтрованный р-р подкисляют и I ( $R = H$ ,  $n = 6$ ) центрифугируют, выход 66 мг, т. разл. ~300°. 20 мг I ( $R = H$ ,  $n = 6$ ) кипятят с 2 мл  $SOCl_2$  1,5 часа, после отгонки избытка  $SOCl_2$  прибавляют абс.  $CH_3OH$ , через 1 час избыток

$CH_3OH$  удаляют, остаток возгоняют при 160°/10<sup>-4</sup> мм, выход I ( $R = CH_3$ ,  $n = 6$ ) 15 мг, т. пл. 227,5—228,5° (из лед.  $CH_3COOH$ ).

Часть II. Строеие 2,6-диметилоткатетраена-1,3,5,7 (IX) (космена), выделенного из *Cosmos bipinnatus* Сав. (РЖХим, 1956, 6964) подтверждено синтезом по схеме:  $H_2C = CH(CH_3)CHO$  (X) +  $BrMgC \equiv CC(CH_3)_2$  (OMgBr)  $CH = CH_2 \rightarrow H_2C = C(CH_3)CH(OH)C \equiv CC(CH_3)_2$  (OH)  $CH = CH_2$  (XI)  $\rightarrow$  IX. ИК-спектры природного и синтетич. IX идентичны; небольшую разницу в УФ-спектрах синтетич. IX до и после перекристаллизации авторы объясняют тем, что синтетич. IX является смесью геометрич. изомеров, отличающихся конфигурацией при трехзамещенной этиленовой связи. На основании идентичности аддуктов перекристаллизованного синтетич. IX и природного IX с малеиновым ангидридом (XII) авторы считают, что перекристаллизованный синтетич. IX, как и природный IX, является полностью *транс*-изомером (Craig, J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 1678). Рассмотрены также УФ-спектры других полиенов. Найдено, что введение  $CH_3$ -группы вызывает bathochromный сдвиг на ~30 Å; введение *цис*-связи понижает интенсивность поглощения и сдвигает максимум в сторону длинных волн. К р-ру  $C_2H_5MgBr$  (из 2,5 г Mg) в эфире (в  $N_2$ ) добавляют  $C_6H_6$  и отгоняют эфир до 70° (конечный объем 150 мл), охлаждают до 0°, прибавляют 1,4 г 3-метилпентен-1-ин-4-ола-3 в 10 мл эфира, через 3 час. перемешивания при т-ре ~20° охлаждают до 0° и приливают р-р 3,5 г X в 25 мл  $C_6H_6$ , перемешивают 5 час., разлагают р-ром  $NH_4Cl$ , перегонка безалкогольного р-ра дает XI, выход 5,7 г, т. кип. 75—80° (т-ра бани)/10<sup>-3</sup> мм,  $n_D^{20}$  1,4946. К р-ру 2,5 г  $LiAlH_4$  в 200 мл эфира прибавляют 3,0 г XI в 50 мл эфира, кипятят 4 часа, разлагают смесь льдом и водн. р-ром винной к-ты, из эфирного слоя в атмосфере  $N_2$  при -4°, отгоняют эфир при 0°, остаток извлекают петр. эф. (т. кип. 40—60°; 5 × 30 мл) при 20°, полученный р-р пропускают через  $Al_2O_3$ , отгонка р-рителя при 0° дает XI, выход 0,9 г, т. кип. 50° (т-ра бани)/0,2 мм,  $n_D^{20}$  1,5850, т. пл. -1—0° (из пентана при минус 70°). К р-ру 0,65 г XII в 10 мл  $C_6H_6$ , охлажденному до затвердевания, прибавляют 0,3 г XI, смесь доводят до комн. т-ры и затем оставляют при 0° на 3 суток,  $C_6H_6$  отгоняют, из остатка после излучения петр. эф. (т. кип. 60—80°) выделяют диангидрид 5,6'-диметил-1,2,3,4,1',2',3',4'-октагидрофенил-(2,3,2',5')-тетракарбоновой к-ты, т. пл. 198° (из бал. петр. эф. с т. кип. 60—80°; затем из ацетона-петр. эф.).

А. Хорлин

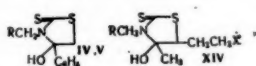
8214. Исследования в ряду полиенов. Часть II. Превращение витамина  $A_1$  в витамин  $A_2$ . Хенбест, Джонс, Оуэн (Studies in the polyene series. Part II. Conversion of vitamin  $A_1$  into vitamin  $A_2$ . H. H. B. Jones, E. R. H. Owen T. C.), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2765—2767 (англ.)

Описан метод превращения витамина  $A_1$  (I) в витамин  $A_2$  (II), делающий последний легко доступным по схеме: I  $\rightarrow$  ретинен, (III)  $\rightarrow$  ретинен<sub>2</sub>(IV)  $\rightarrow$  II. К р-ру 200 мг оксима III в 2 мл пиридина добавляют 0,25 мл  $POCl_3$  в 1 мл пиридина—70°, затем 0°; после хроматографирования из петр. эфира на  $Al_2O_3$  получают 70 мг нитрила к-ты I — 1-циан-2; 6-диметил-8(2,6, 6-триметилциклогексенил-4)-окта-1,3,5,7-тетраена, т. пл. 50—50,5° (из  $CH_3OH$ ), УФ-спектр (в сп.):  $\lambda_{max}$  3580 Å ( $\epsilon = 47200$ ); ИК-спектр: сильные полосы при 965, 1580, 2210 и 2920  $cm^{-1}$ . 2,2 г III растворяют в 50 мл безводн.  $SnCl_4$  (0°), прибавляют 1,6 г N-бромсукцинимид и через 15 мин. — 2 г N-фенилморфолина, кипятят (5 мин.), извлекают полиены пентаном, после хроматографирования на  $Al_2O_3$  с вымыванием пентаном + эфир выделяют 1,4 г IV, оксим, т. пл. 147—148° (из  $CH_3OH$ ). Р-р 0,75 г IV в 30 мл эфира обрабатывают 0,3 г  $LiAlH_4$

(— 30°), добавляют этилацетат, хроматографируют из эфира на  $Al_2O_3$ , выделяют 0,52 г II; *n*-фенилазобензоат, т. пл. 74—77° (из пентана). Часть I см. РЖХим, 1956, 58185. Е. Кронгауз.

8215. Исследование соединений, родственных витамину В<sub>1</sub>. Сообщения XII и XIII. Строение N-замещенных дитиоуретанов. 4. 5. Сообщение XIV. Дитиокарбаматы эфиров кетокарбоновых кислот. П. Осид, И. Идзука (Vitamin B<sub>1</sub> 關係化合物の研究・第12, 13報・N-置換 Dithiourethane の構造について・その4, 5. 第14報・ケトカルボン酸エステルの dithiocarbamate について・吉田茂, 石塚宜), 薬学雑誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, 74, № 4, 331—335; 335—339; № 6, 602—605 (япон.; рез. англ.).

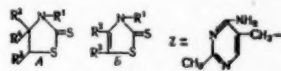
Сообщение XII. Конденсация 2-метил-4-амино-5-аминометилпиримидина (I) или бензиламина (II) с  $CS_2$  и  $\omega$ -бромацетофеноном (III) приводит не к S-фенацил-N-[2-метил-4-аминопиримидил (5)]-метилдитиокарбамату и S-фенацил-N-бензидитиокарбамату, как следовало ожидать, а, соответственно, к 3-[2'-метил-4'-аминопиримидил(5')]метил-4-окси-4-фенилтиотиазолидо-2 (IV) и 3-бензил-4-окси-4-фенилтиотиазолидо-2 (V). Строение IV и V подтверждается отсутствием в их ИК-спектрах полосы, свойственной СО-группе, а также легкостью дегидратации (действие разб. HCl или нагревание выше т-ры плавления) с образованием 3-[2'-метил-4'-аминопиримидил (5')]метил-4-фенилтиотиазолидо-2 (VI) из IV и 3-бензил-4-фенилтиотиазолидо-2 (VII) из V. Конденсация  $\gamma$ -ацето- $\gamma$ -хлорпропилового спирта (VIII) с II и  $CS_2$ , также приводит не к  $\alpha$ -ацето- $\gamma$ -хлорпропил-N-бензидитиокарбамату, а к 3-бензил-4-метил-4-окси-5- $\gamma$ -окситиотиазолидо-2 (IX) (отсутствие полосы для СО-группы). Напротив, при конденсации диметиламина (X) и диэтиламина (XI) с  $CS_2$  и III образуются, соответственно, S-фенацил-N-диметилдитиокарбамат (XII) и S-фенацил-N-диэтилдитиокарбамат (XIII), которые дегидратации не подвергаются, дают соответствующие фенилгидразоны (ФГ); наличие СО-группы подтверждается ИК-спектром. На основании полученных данных авторами сделан вывод, что ф-ла 2-метил-2-окситетрагидрофурил - (3N)-2-(2'-метил-4'-аминопиримидил(5'))-метилдитиокарбамата, предложенная ранее (см. сообщение X, РЖХим, 1956, 19104) для продуктов конденсации солей N-(2-метил-4-аминопиримидил(5))-метил-дитиокарбамина к-ты или I с сероуглеродом и VIII или производными VIII, должна быть заменена структурной формулой (XIV).



IV, XIV R = 2-метил-4-аминопиримидил-5; V R =  $C_6H_5$ , X = OH, Cl,  $OC_2H_5$ ,  $OSOC_2H_5$ .

К 1,2 г [2-метил-4-аминопиримидил(5)] — метиламином [2'-метил-4-аминопиримидил(5')]метилдитиокарбамату в 15 мл  $CH_3OH$  прибавляют 0,84 г III и 1 г 20%-ного р-ра  $NH_4OH$ , смесь нагревают и получают 0,5 г IV, т. пл. 225° (разл., из водн. сп.). К 0,15 г IV прибавляют 5 мл 15%-ной HCl, нагревают (~100°) и получают VI, т. пл. 265° (разл., из водн. сп.). К р-ру 5 г II в 50 мл  $CH_3OH$  прибавляют 3 г  $CS_2$  и 5 г III, получают V, т. пл. 140° (из сп.). 1 г V нагревают при 150° до прекращения выделения газов, получают VII, т. пл. 98° (из  $CH_3OH$ ). 9 г  $\alpha$ -хлордетиобутиролактона нагревают при 100° с 10 мл 15%-ной HCl, после охлаждения нейтрализуют  $NaHCO_3$ , при перемешивании прибавляют 5 г II, 3 г  $CS_2$  и 40 мл  $CH_3OH$ , разбавляют водой, экстрагируют эфиром, получают IX, т. пл. 118—119°. К 4,08 г хлоргидрата X прибавляют 25 мл  $CH_3OH$ , 2 г NaOH и 2 г  $CS_2$ , смесь нагревают, прибавляют 3 г III, получают XII, т. пл. 111° (из сп.); ФГ, т. пл. 148°. Аналогично из XI получают XIII, т. пл. 102°; ФГ, т. пл. 96°.

Сообщение XIII. Изучены УФ-спектры ряда тиотиазolidонов (A, I—XI) и тиотиазolidонов (B, XII—XVII). Характерные  $\lambda_{max}$  (м $\mu$ ): A 278, B 323. Приводятся значения соответствующих экстинкций ( $\epsilon \times 10^{-3}$ ) при различных заместителях A ( $R^1, R^2, R^3, R^4$ ): I, Z,  $CH_3$ ,  $C_6H_4OH$ , OH, 14,9; II, Z,  $CH_3$ ,  $C_6H_4OCOSCH_3$ , OH, 15,4; III,  $C_6H_5CH_2$ ,  $C_6H_5$ , H, OH, 14,7; IV,  $C_6H_5CH_2$ ,  $CH_3$ ,  $C_6H_4OH$ , OH, 14,5; V, Z,  $C_6H_5$ , H, OH, 18,3; VI, Z,  $CH_3$ ,  $C_6H_4Cl$ , OH, 15,6; VII,  $C_6H_5CH_2$ ,  $CH_3$ ,  $C_6H_4Cl$ , OH, 14,5; VIII,  $\omega$ - $C_6H_4OCH_3$ , H, H, H, 10,0; IX,  $n$ - $C_6H_4OCH_3$ , H, H, H, 15,2; X,  $R^1 = Z$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 + R^4 = -CH_2 - CH_2 - O -$ , 15,3; XI,  $R^1 = C_6H_5CH_2$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 + R^4 = -CH_2 - CH_2 - O -$ , 14,3; B ( $R^1, R^2, R^3$ ): XII, Z,  $CH_3$ ,  $C_6H_4OH$ , 14,1; XIII, Z,  $CH_3$ ,  $C_6H_4OCOSCH_3$ , 15,1; XIV,  $C_6H_5CH_2$ ,  $C_6H_5$ , H, 14,6; XV,  $C_6H_5CH_2$ ,  $CH_3$ ,  $C_6H_4OH$ , 14,9; XVI, Z,  $C_6H_5$ , H, 12,8. Для XVII (Z,  $CH_3$ ,  $-CH = CH_2$ )  $\lambda_{max}$  342 м $\mu$ ,  $\epsilon \times 10^{-3} = 15,5$ . УФ-спектры S-бензил-N-бензидитиокарбамата (XVIII), S-фенацил-N-бензидитиокарбамата (XIX) и S-фенацил-N-диэтилдитиокарбамата (XX) имеют иной характер. Это подтверждает вывод, сделанный ранее (см. сообщение XII), что продуктам конденсации 2-метил-4-амино-5-аминометилпиримидина (XXI) или бензиламина (XXII) с  $\alpha$ -галовидокетоном и  $CS_2$  являются не N-замещ. дитиокарбаматы, а N-замещ. производные 4-окситиотиазолидо-2. Вопреки ранее сделанным предположениям (J. Pharmac. Soc. Japan, 1952, 72, 1431) установлено, что при конденсации XXI с  $CS_2$  и  $\gamma$ -ацето- $\gamma$ -хлорпропилхлоридом (XXIII) образуется VI, который, отщепляя HCl (при действии щелочи или нагревании), превращается в X. Аналогично, из XXII,  $CS_2$  и XXIII получен XI. К р-ру 25 г XXII в 300 мл  $CH_3OH$  прибавляют при перемешивании 15 г  $CS_2$ , 30 г XXIII и р-р NaOH в 5%-ном водн.  $CH_3OH$  до слабощел. р-ции, выход XI 30 г, т. пл. 94° (из  $CH_3OH$ ). VIII (т. пл. 136°) и IX (т. пл. 120,5°) получены описанным ранее методом (Helv. chim. acta, 1947, 30, 1337), XVIII, т. пл. 73°.

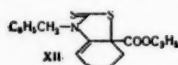


Приведены кривые УФ-спектров I, III, IV, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVII, XVIII, XIX, XX и ИК-спектра XI (содержит полосу 9,09  $\mu$ , не показанную в сообщении XII).

Сообщение XIV. Взаимодействие  $\alpha$ -бромацетоуксусного эфира (I) с бензиламинами солью N-бензидитиокарбамина к-ты (II), полученной из бензиламина (III) и  $CS_2$ , приводит к 3-бензил-4-метил-4-окси-5-карбэтокситиазолидин-2-тиону (IV). Структура IV подтверждается УФ-спектром, отсутствием цветной р-ции Хенкса (Chem. Ber., 1948, 81, 179), а также образованием 3-бензил-4-метил-5-карбэтоксид-4-тиазолин-2-тиона (V) при дегидратации IV. Конденсация этилового эфира  $\beta$ -бромдеулиновой к-ты (VI) с 2-метил-4-амино-5-аминометилпиримидином (VII) и  $CS_2$  приводит к 3-[2'-метил-4'-аминопиримидил (5')]метил-4-окси-4-метил-5-карбэтоксидметилтиазолидин-2-тиону (VIII). Последний при дегидратации дает 3-[2'-метил-4'-аминопиримидил (5')]метил-4-метил-5-карбэтоксидметил-4-тиазолин-2-тион (IX). При взаимодействии 1-бром-1-карбэтоксидциклогексана-2 (X) с III и  $CS_2$  образуется 3-бензил-3-окси-7а-карбэтоксид-3а,4,5,6,7,7а-гексагидробензотиазолин-2-тион (XI), дегидратацией которого получают 3-бензил-7а-карбэтоксид-5,6,7,7а-тетрагидробензотиазолин-2-тион (XII). Однако при конденсации  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -бромацетоуксусного эфира (XIII),  $\alpha$ -бензил- $\alpha$ -бромацетоуксусного эфира (XIV) или  $\alpha$ -хлордетиобутиролактона с VII и  $CS_2$  вместо ожидаемых соответствующих замещ. 4-окситиазолидин-2-тионов, образуется 2-тио-7-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидо-(4,5d)-пиримидин (XV).



Возникновение XV авторы объясняют первоначальным образованием неустойчивых дитиокарбаматов, которые разлагаются прежде, чем произойдет замыкание кольца с образованием тиазолидин-2-тиона. При конденсации XIII или XIV с III и CS<sub>2</sub> образования дитиокарбаматов не происходит, тогда как р-ция диметиламина (XVI) с I и CS<sub>2</sub> приводит к S-α-карбэтоксинационил-N-диметилдитиокарбамату (XVII). Из 1 г I и 1,45 г II в 10 мл



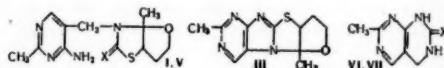
CH<sub>3</sub>OH получают IV, т. пл. 112° (из водн. CH<sub>3</sub>OH), IV нагревают (130°) или к 0,5 г IV прибавляют 5 мл 10%-ной HCl (100°), нагревают, получают V, т. пл. 87° (из CH<sub>3</sub>OH). К 2,1 г хлоргидрата 2-метил-4-аминометилпиримидина одновременно прибавляют 0,8 г NaOH, 7 мл воды, 12 мл CH<sub>3</sub>OH, 2,3 г VI, 9 мл 24%-ного водн. р-ра NH<sub>3</sub> и 0,5 г CS<sub>2</sub>, выход неочищ. VIII 1,9 г, т. пл. 165°, т. разл. 220° (из водн. сп.). 1 г VIII нагревают с 10 мл 10%-ной HCl, нейтрализуют Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, выход IX 0,9 г, т. пл. 160° (из водн. сп.). К р-ру 2 г III и 0,8 г CS<sub>2</sub> в 10 мл CH<sub>3</sub>OH прибавляют 2,5 г X, нагревают, получают XI, т. пл. 161—162° (из сп.). XI нагревают (180—190°), получают XII, выход теоретич., т. пл. 95—96° (из водн. сп.). Смешивают р-р 5,6 г KOH в 40 мл CH<sub>3</sub>OH и 8,05 г хлоргидрата XVI, к фильтрату прибавляют 5 г CS<sub>2</sub> и 10,5 г I, выход XVII 3,5 г, т. пл. 68° (из водн. CH<sub>3</sub>OH). Приведены кривые УФ-спектров (в 94%-ном сп.) IV, V, VIII, IX, XI, XII. λ<sub>макс</sub> (в скобках соотв. ε × 10<sup>-3</sup>): IV, VIII, XI 278 мμ (13,6; 16,3; 14,6); V, IX, XII 323 мμ (14,6; 14,3; 14,8). Сообщение XI см. РЖХим, 1956, 68485.

Г. Сладковская 8216. Изучение витамина B<sub>1</sub> и связанных с ним соединений. Сообщение LII и LIII. N-замещенные тетрагидрофуротиазолион-2 и родственные им соединения (Части I и 2). Хирао (N置換, Tetrahydrofurothiazol-2-thione 化合物およびその関係化合物について. その 1, 2. (Vitamin B<sub>1</sub> 及び諸關係化合物の研究. 第 52. 53 報) . 平野弘), 薬學雑誌, Якугаку даисси J. Pharm. Soc. Japan, 1954, 74, № 1, 56—59, 59—62 (япон.)

Сообщение LII. Превращение α-ацето-γ-оксипропил N-[2-метил-4-аминопиримидил-(5)]-метилдитиокарбамата (I) в 3-[2'-метил-4'-аминопиримидил-(5')]-метил-4-метил-5-β-оксипропилтиазолион-2 («SB») (II) под действием HCl идет через промежуточный продукт, которому приписывается строение 3-[2'-метил-4'-аминопиримидил-(5')]-«метил-4-метилтетрагидрофурано-[2, 3d]-тиазолион-2 (III). 5 г I выдерживали при 50° 30 мин. или при 25° 3 часа в 150 мл 1%-ной HCl. Р-р подщелачивали, осадок (4 г) экстрагировали теплым CHCl<sub>3</sub>. Из остатка после отгонки CHCl<sub>3</sub> получен III, т. пл. 175—176° (из сп.). При нагревании 1 г III с 10 мл 10%-ной HCl получено 0,9 г II, т. пл. 237—238° (разл., из сп.). При кипячении 2 г III с 2 г NaOH в 40 мл 50%-ного спирта после выделения путем распределительной хроматографии получен 3-[2'-метил-4'-аминопиримидил-(5')]-метил-4-метилтетрагидрофурано-[2, 3d]-тиазолион-2 (IV), т. пл. 179—180°, который получают также при действии 1%-ной HCl на α-ацето-γ-оксипропил-N-[2-метил-4-аминопиримидил-(5)]-метилдитиокарбамат (V) при нагревании с 10%-ной HCl дает витамин B<sub>1</sub>. III не ацетируется (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub> в C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N.

Сообщение LIII. Изучено действие HgCl<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в кислой и щелоч. средах на 3-[2'-метил-4'-аминопиримидил-(5)]-метил-4-метилтетрагидрофурано-(2,3-d)-тиазолион-2 (I, X=S) и на α-ацето-γ-оксипропил-N-[2-метил-4-аминопиримидил-(5)]-метилдитиокарбамат (II). При этом из I получен 2,7-диметил-7,9,10,11-тетрагидрофурано-(2,3-б)-тиохромин (IV), который превращается в изомерный тioxромин (III). 3 г I, 3 г HgCl<sub>2</sub>, 3 г NaHCO<sub>3</sub> и 100 мл 80%-ного спирта нагревали 2 часа на водяной

бане. Осадок HgS фильтровали. Остаток после отгонки спирта экстрагировали изобутанолом. Р-ритель испарился в вакууме. Получено 2 г кристаллов III, которые желтеют при 118° и разлагаются при 150°. При нагревании III с 5%-ной HCl получен IV, т. пл. 227°. 17 г I растворяли в 150 мл 65%-ного спирта, р-р подщелачивали 4,6 г NaOH, добавляли 24 мг 30%-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. После



охлаждения получали 15 г 3-[2'-метил-4'-аминопиримидил-(5)]-метил-4-метилтетрагидрофурано-(2,3-б)-тиазолион-2 (V X=O), т. пл. 179—180° (из сп.). 5 г I, 75 мл 65%-ного спирта, 7 мл 30%-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и 2 капли H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> нагревают при 50° 2 часа. Осадок S отфильтровывают, р-р нейтрализуют NaOH и экстрагируют CHCl<sub>3</sub>. Р-ритель испарился в вакууме, остаток размешивали с этилацетатом, получен III. При действии HgCl<sub>2</sub> II дает 2-тио-7-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидо-(4,5 d)-пиримидин (VI X=S), т. пл. 277° (разл.; из разб. сп.). II и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в щел. р-ре дают 2-оксн-7-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидо-(4,5 d)-пиримидин (VII X=O), т. пл. 286° (разл.; из разб. сп.). Сообщение LI см. РЖХим, 1957, 4556.

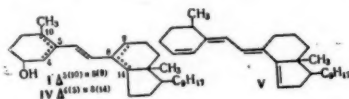
А. Беэр 8217. Нуклеотиды. Часть XXV. Синтез флавинадениндуклеотида. Кристи, Кеннер, Тодд (Nucleotids. Part XXV. A synthesis of flavinadenine dinucleotide. Christie S. M. H., Kenner G. W., Todd A. R.), J. Chem. Soc., 1954, Jan., 46—52 (англ.)

Детально изложен синтез P<sup>1</sup>-аденозин-5'-P<sup>2</sup>-рибофлавин-5'-пирофосфата (I), описанный ранее (Christie, и др., Nature, 1952, 170, 924). Синтез I осуществляется путем р-ции 2', 3'-О-изопропиладенозин-5'-бензилфосфорхлорангидрида (II) (Corby, Kenner, Todd, J. Chem. Soc., 1952, 3669, 3675) с Ag- или Tl-солью рибофлавин-5'-фосфата (III). Из 1,05 г 2',3'-О-изопропиладенозин-5'-бензилфосфата и 0,253 г N-хлорсукцинимиды в р-ре 10 мл метилцианида при ~20° через 2 часа получают II и к р-ру добавляют р-р 0,5 г Tl-соли III и 0,11 мл триэтиламина в 15 мл фенола при 70° (в отсутствие влаги), концентрируют в вакууме при 70° и оставляют р-р на 40 мин. при 70°, осаждают эфиром, центрифугируют хлористый таллий, разбавляют водой и экстрагируют эфиром, вода. слой подкисляют 3 н. HCl до 0,1 н. и оставляют на 7 час. при 20°, нейтрализуют NH<sub>4</sub>, насыщают (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и экстрагируют фенолом, I отделяют от примесей на целлюлозной колонке смесью n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH, CH<sub>3</sub>COOH и воды, а затем очищают по ранее описанному методу (Warburg, Christian, Naturwissenschaften, 1938, 26, 235; Biochem. Z., 1938, 298, 150), выход 6,6%. Описание получения I с Ag-солью III с выходом 4%. Спектр I и биол. изучение показали идентичность I с природным флавинадениндуклеотидом. Описан неудачный синтез I путем взаимодействия II с 2',3',4'-три-О-ацетилрибофлавин-5'-бензилфосфатом (IV) в р-ре метилцианида. Для синтеза IV к суспензии 0,3 г рибофлавин-5-фосфата в 3 мл (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O добавляют 3—5 капель 72%-ной хлорной к-ты до растворения и осаждают эфиром 0,39 г 2',3',4'-три-О-ацетилрибофлавин-5'-фосфата (из 2,25 г гидразона бензальдегида), через 1 час упаривают и осаждают эфиром желтый порошок, который нагревают 3 часа при 100—120° с горячим насыщ. р-ром LiCl в 2-этоксизетаноле, упаривают, растворяют в воде, экстрагируют CHCl<sub>3</sub>, вода. слой подкисляют и вновь экстрагируют CHCl<sub>3</sub>, остаток после удаления CHCl<sub>3</sub> растворяют в спирте и осаждают IV эфиром. Приведена кривая спектра поглощения I.

Е. Чаман

8218. Исследования в ряду витамина D. XII. Строение тахистерина; получение *u*-тахистерина, нового триенового 9,10-секостероида. Нихоффен, Брюкнер, Ирмшер, Квинкерт (Studien in der Vitamin D-Reihe. XII: Die Konstitution des Tachysterins, zugleich Darstellung des *u*-Tachysterins, eines neuen 9,10-*seco*-Steroid-triens. Inhoffen Hans Herloff, Brückner Klaus, Irmischer Klaus, Quinkert Gerhard), Chem. Ber., 1955, 88, № 9, 1424—1431 (нем.)

На основании литературных и собственных экспериментальных авторов отвергают ф-лу тахистерина, предложенную Брауде (РЖХим, 1956, 65093), и доказывают правильность своей ф-лы (I), выдвинутой ранее (РЖХим, 1955, 34596). Показано, что соединения, обладающие такой же триеновой системой, как и в ф-ле Брауде, имеют УФ-спектр и свойства, отличные от I. При омылении семикарбазона изотактистеринкетона (II) образуется 9,10-*seco*- $\Delta^{4,6,8}$  (14), 22-эргостатетраенон-3 (III), который при восстановлении  $\text{LiAlH}_4$  переходит в *u*-тахистерин (IV). Последний при перегонке, в условиях этерификации или получения фенилуретана дегидратируется

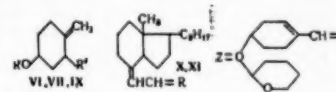


в пентаен (V). 3,683 г II кипятят (12 мин.) с 9,212 г  $(\text{COOH})_2$  в 105 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Продукт хроматографируют на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . С помощью  $\text{C}_6\text{H}_6$  вымывают III, выход 33,2%,  $\lambda_{\text{макс}}$  324 мμ (ε 31 500). При восстановлении 1,024 г III  $\text{LiAlH}_4$  в абс. эфире получают смесь, из которой при хроматографировании на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выделяют (с помощью  $\text{C}_6\text{H}_6$ - $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:1) 532 мг IV,  $\lambda_{\text{макс}}$  (эф.) 275, 285, 296 мμ (ε 26 500, 33 300, 25 000). При перегонке IV (т. кип. 193—210°/0,001 мм) получают V, выход 94%, который после очистки на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеет  $\lambda_{\text{макс}}$  (эф.) 305 мμ (ε 30 700). При обработке IV 3,5-динитро-4-метилбензилхлоридом или фенилизоцианатом также получают V, выход 85,2 или 99,4%. Приведен график УФ-спектра для IV. Сообщение XI см. РЖХим, 1956, 39711. Г. Сегаль

8219. Исследования в ряду витамина D. XIII. Образование структурных изомеров витамина D. Нихоффен, Брюкнер, Хесс (Studien in der Vitamin D-Reihe. XIII: Bildung einer strukturisomeren Vitamin D-Verbindung. Inhoffen Hans Herloff, Brückner Klaus, Hess Hans-Jürgen), Chem. Ber., 1955, 88, № 12, 1850—1853 (нем.)

Действием дигидропирана (I) или этоксиэтилена (II) на циклогексанон-1-ол-4 (III) синтезируют соответствующие эфиры III (IV) и (V), в которых действием реактива Виттига (РЖХим, 1955, 34535) заменяют карбонильный кислород на  $\text{CH}_2$ -группу и получают метиленовые производные (VI) или (VII). Бромированием VI N-бромсукцинимидом (VIII) приготавливают 3-бромпроизводное VI (IX), строение которого подтверждено озонированием. Обработка IX  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  с последующим взаимодействием с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ , а затем с альдегидом (X), приводит к продукту (XI), строение которого доказано УФ-спектром. Р-цией 44 г I и 44 г III в присутствии 1 капли  $\text{POCl}_3$  (12 час., 20°) получают 60 г IV, т. кип. 100—102°/0,75 мм. Нагреванием (12 час., 120°) 15 г II и 15 г III синтезируют 12 г V, т. кип. 66—67°/0,005 мм. Р-р 72,8 г  $\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}$  в эфире обрабатывают  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ , затем прибавляют 40,38 г X. После этого смесь перемешивают 1 час при 20° и 2 часа при 65° и получают 23 г VI, температура кипения 79—80°/0,16 мм. Анало-

гично из 20 г V приготавливают 7 г VII, т. кип. 41—42°/0,08 мм. Смесь 10 г VI, 9,07 г VIII в 60 мл  $\text{CCl}_4$  облучают (0,5 часа, 500 см) в присутствии следов перекиси бензоила.



Выделяют 14,3 г неочищ. IX. Обработка (20°, 48 час.) 7,4 г IX, 8,8 г  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  в VII R-CH  $(\text{CH}_2)_n \text{OC}_2\text{H}_5$ , R' = H; 80 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  приводит к соответствующей соли (XII), выход 5,7 г, т. пл. 250—251° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -этилацетата).

1,78 г XII обрабатывают в эфире избытком  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ , а затем прибавляют 1 г X. Смесь перемешивают 1 час при 20° и затем нагревают в закрытом сосуде 3 часа при 65°. После обработки получают масло, из которого при добавлении петрофира кристаллизуется XI, т. пл. 154—155° (из петро. эф.) (приведен УФ-спектр). Г. Сегаль

8220. Расщепление, строение и некоторые производные цефалоспорины N. Ньютон, Эйбрахам (Degradation, structure and some derivatives of cephalosporin N. Newton G. G. F., Abraham E. P.), Biochem. J., 1954, 58, № 1, 103—111 (англ.)

Для проверки предположения, что цефалоспорин N(I) представляет собой пенициллин, содержащий аминокислотную к-ту в боковой цепи, была подвергнута структурному исследованию Ва-соль I. Гидролиз горячей разб. к-той (рН 2, 100°, 1 час) дает пениллоевую к-ту, которая с  $\text{HgCl}_2$  (при рН 6) дает меркаптит, разлагаемый  $\text{H}_2\text{S}$  с образованием пеницилламина  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot (\text{SH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ , дающего с ацетоном хлоргидрат 2,2,5,5-тетраметилтиазолидин-4-карбоновой к-ты, т. пл. 198°,  $[\alpha]^{20}_D +94^\circ$ . Более сильный гидролиз I (1 н. HCl, 100°, 6 час.) дает наряду с пеницилламином D-α-аминоадипиновую к-ту  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{CHNH}_2\text{COOH}$ , т. пл. 207—208°,  $[\alpha]^{20}_D -26^\circ$  (в 6 н. HCl). Окисление пениллоевой к-ты бромной водой дает, наряду с пеницилламиновой к-той (β-сульфовалином) нейтр. в-во D- $\text{HOOCCHNH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_3\text{CONHCH}_2\text{CHO}$ , окисляемое свежей  $\text{Ag}_2\text{O}$  в D- $\text{HOOCCHNH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CONHCH}_2\text{COOH}$ , т. пл. 213—214° (из водн. сп.). На основании этих данных I приписывается строение D-4-амино-4-карбоксит-н-бутилпенициллина. В щел. р-ре при рН > 11 I быстро инактивируется, переходя в трикарбоновую пениллоевую к-ту вероятного строения  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{S})\text{CH}(\text{COOH})\text{NCHCH}(\text{COOH})\text{N} = \text{C}(\text{CH}_2)_3$ .

$(\text{COOH})\text{NHCO}(\text{CH}_2)_3\text{CHNH}_2\text{COOH}$ . В водн. р-ре при рН 2,7 (37°, 2 часа) I переходит в менее антибактериальную трикарбоновую пениллоевую к-ту,  $[\alpha]^{20}_D +354^\circ$  (в воде),  $\lambda_{\text{макс}}$  240 мμ,  $E_{1\text{см}}^{1\%}$  140, вероятного строения

$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{S})\text{CH}(\text{COOH})\text{NCHCH}(\text{COOH})\text{N} = \text{C}(\text{CH}_2)_3$ .

$\cdot \text{CHNH}_2\text{COOH}$ , при гидролизе с 1 н. HCl при 100° дающую те же продукты, что I. С  $\text{HgCl}_2$  она дает через разлагаемый  $\text{H}_2\text{S}$  меркаптит аморфный пенилламин  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SH})\text{CH}(\text{COOH})\text{NCH} = \text{CHN} = \text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CHNH}_2\text{COOH}$

(аморфный хлоргидрат,  $[\alpha]^{20}_D -23^\circ$  (1,5; вода)), выделенный в виде кристаллич. S-бензилпроизводного (обработкой  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  в жидком  $\text{NH}_3$  в присутствии Na), т. пл. 196—198° (из теплой воды). I реагирует с некоторыми хлорангидридами,  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$  с образованием производных, не содержащих свободных амино-

групп и более активных против *Staphylococcus aureus*, но менее активных против *Salmonella typhi*, чем I.

Я. Кантор

**8221. Исследование строения антибиотика нетропсина. Тамелен, Уайт, Когон, Пауэлл** (Structural studies on the antibiotic netropsin. Tamen Eugene E. van, White Dwain M., Kogon Irving C., Powell A. D. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 10, 2157—2159 (англ.)

Проведено дальнейшее исследование выделенного ранее антибиотика нетропсина для его сульфата (Finlay A. C. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 341). Уточнена ф-ла  $C_{15}H_{26}N_{10}O_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O \cdot H_2SO_4$  (I). Эти данные подтверждены анализами диникрата (II) и диглиантата  $C_{15}H_{26}N_{10}O_3 \cdot H_2O \cdot 2C_{14}H_{15}N_5O_3S$  (III). При щел. гидролизе I выделены: основание нетропсиния  $C_{15}H_{26}N_6O_3$  (IV), гуанидинуксусная к-та (V) и  $NH_3$ . Для анализа I повторно перекристаллизован из воды и просушен до постоянного веса (80—125°); II, т. разл. 232° (сушка в вакууме при 56°); III, т. разл. 215° (из водн. сп.). После разложения 9,8 г I щелочью (см. ссылку) и отделения IV водн. фильтрат упарен до 20 мл, отфильтрован и оставлен на 48 час. (0°), выход V 50%. Проведена р-ция I с 0,103 н. NaOH, в струе  $N_2$ ; получено 0,96 моля  $NH_3$ . Гидразин, гидроксилламин или  $N_2$  не обнаружены в продуктах гидролиза. При кипячении I с избытком воды, р-ра 0,5 н.  $Ba(OH)_2$  или NaOH (60—80 час.) выделено 4,03 моля  $NH_3$ . В аналогичных условиях гидролиза из V выделено 2,03 моля  $NH_3$ , из IV — 1 моль  $NH_3$ . Кристаллич. IV может быть получен при р-ции I с эквимольным кол-вом  $CH_3ONa$  в  $CH_3OH$  (65°, 5 мин.), добавлении льда, нагревании и охлаждении, т. пл. 253—255° (разл.; из воды); пикрат, т. разл. 216°; хлоридрат (с 0,1 н.  $CHCl_3$  с эксикаторе), т. пл. 200° (разл.). Суспензию 400 мг IV в 4 мл пиридина обрабатывают 0,15 мл  $C_6H_5COCl$ , через 2 часа добавляют 20 мл эфира, смолистую массу растирают с  $CHCl_3$ . Выход монобензида IV 230 мг, т. пл. 271° (из сп.). Диацилтипрозводное IV получено при кипячении (1 час) IV с изопропенилацетатом в лед.  $CH_3COOH$  и добавлении эфира к смеси, т. пл. 157—158° (из эф.). Приведены данные УФ-спектров I, IV и его производных.

А. Лютенберг

**8222. Об N-тримитил-α-аминокислотах и их применении в пептидных синтезах. III. α и γ-производные L-глутаминовой кислоты. Амьяр, Эмес, Веллюз** (Sur les N-trityl α-amino-acides et leurs applications en synthèse peptidique. III. Dérivés α et γ-L-glutamiques. Amiard Gaston, Heumès René, Velluz Léon), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 4, 97—101 (франц.)

Ранее (см. сообщение I РЖХим, 1956, 43323) было установлено, что введение в молекулу α-аминоэфиров L-глутаминовой к-ты (I к-та) N-тримитильной (трифенилметильной) группы повышает устойчивость эфирной группы к омылению. Введением N-тримитильной группы в димитильный и диметилэфирные эфиры I с последующим щел. гидролизом γ-эфирной группы получены соответственно: α-моноэтиловый эфир N-тримитил-I (II) и α-монометилэфир N-тримитил-I (III). Действием на дибензилэфир N-тримитил-I (IV)  $CH_3ONa$  получен α-бензилово-γ-метилэфир N-тримитил-I (V), частичным омылением которого получен α-бензиловый эфир N-тримитил-I (VI). Гидрогенолизом IV (Pd/C) получен γ-монометилэфир N-тримитил-I (VII). При конденсации VII с эфирами глицина (VIII), лейцина (IX) и тирозина (X) образуются эфиры α-дипептидов, омылением которых получали свободные α-дипептиды. α-L-Глутамилглицин (XI) также получен при омылении продукта конденсации II с этиловым эфиром VIII (вместо ожидаемого γ-дипептида). Получение XI в этом случае авторы объясняют промежуточным образованием

циклич. амида  $ROOCCCH_2NCOCH[NHC(C_6H_5)_3]CH_2CH_2CO$

и омылением последнего в XI. Для получения γ-дипептидов конденсировали VI с эфирами VIII, IX и X в присутствии N, N'-дициклогексилкарбодимиды (XII). Осуществлен новый синтез L-(+)-глутамина (XIII) аминолизом VII с последующим отщеплением N-тримитильной группы. К р-ру 2,4 г хлоридрата диметилевого эфира I в 25 мл  $CHCl_3$  и 3 мл  $(C_2H_5)_3N$  прибавляли при 0° 2,8 г  $(C_6H_5)_3CCl$ . Смесь выдерживали 1 час. После отгонки р-рителя остаток растворяли в  $C_2H_5OH$ , нейтрализовали 1 н.  $Na_2CO_3$  и омыляли 10 мл 1 н.  $Na_2CO_3$ . После подкисления  $CH_3COOH$  получали аморфный II, выход 80%. D-(—)-трис-1-н-нитрофенил-2-аминопропан-диол-1,3-овая (HFAIP) соль II, т. пл. 100° (разл.),  $[\alpha]_D + 34,5 \pm 1^\circ$  (с 2; в  $CH_3OH$ ). III, получен аналогичным способом, выход 50%, т. пл. 140—141°,  $[\alpha]_D + 45 \pm 1^\circ$  (с 2; в  $CH_3OH$ ); HFAIP соль III, т. пл. 100° (разл.),  $[\alpha]_D + 32,5 \pm 1^\circ$  (с 2; в  $CH_3OH$ ). Аналогично из хлоридрата дибензилового эфира I и  $(C_6H_5)_3CCl$  получали IV, выход 81%, т. пл. 87—89°,  $[\alpha]_D + 35,5 \pm 1^\circ$  (с 2; в  $CHCl_3$ ). Кипячением III (11,4 г) в 50 мл  $CH_3OH$ , содержащего 0,054  $CH_3ONa$ , получали V, выход 91%, т. пл. 91—92°,  $[\alpha]_D + 36 \pm 1^\circ$  (с 2; в  $CHCl_3$ ). Восстановлением 10 г V над 2 г 5% Pd/C в 100 мл циклогексана и 3 мл  $(C_2H_5)_3N$  (20 мин.) получали VII, выход 92%, т. пл. 116—117°,  $[\alpha]_D + 48 \pm 1^\circ$  (с 2;  $CH_3OH$ ). Конденсируя 4,17 г VII с 1,1 г этилового эфира VIII в присутствии 2,5 г XII и омыляя продукт конденсации (см. сообщение II, РЖХим, 1956, 61677) получали XI, выход 55%, т. пл. 220° (разл.; из 50%-ного сп.),  $[\alpha]_D + 79,5 \pm 1^\circ$  (с 2; в  $H_2O$ ). Тем же способом XI получен из II с выходом 55%. Аналогично получены: диметилэфир N-тримитил-α-L-глутамил-L-лейцина (XIV), выход 70%, т. пл. 121—122°,  $[\alpha]_D + 10 \pm 1^\circ$  (с 2;  $CH_3OH$ ), и омылением XIV α-L-глутамил-L-лейцин, выход 71%, т. пл. 250° (разл.),  $[\alpha]_D + 10 \pm 1^\circ$  (с 2;  $H_2O$  + 1 HCl), а также N-тримитил-α-L-глутамил-L-тирозин (XV), выход 70%, т. пл. ~130°,  $[\alpha]_D + 19 \pm 2^\circ$  (с 1; 75%-ный  $CH_3OH$  + 1 NaOH), и отщеплением от XV N-тримитила  $(CH_3COOH)$  α-L-глутамил-L-тирозин, выход 75%, т. пл. 235°,  $[\alpha]_D + 29 \pm 1^\circ$  (с 2;  $H_2O$  + 1 HCl). Конденсируя обычным способом VI с бензиловым эфиром VIII, получали после омыления γ-L-глутамилглицин, выход 60%, т. пл. 200° (разл.),  $[\alpha]_D + 11,5 \pm 1^\circ$  (с 2;  $H_2O$ ). Так же получены γ-L-глутамил-L-лейцин, выход 50%, т. пл. 220° (разл.),  $[\alpha]_D - 14 \pm 1^\circ$  (с 2;  $H_2O$ ), и γ-L-глутамил-L-тирозин, выход 65%, т. пл. 255° (разл.),  $[\alpha]_D + 26 \pm 1^\circ$  (с 2;  $H_2O$ ). Насыщ. (при -10°)  $NH_3$  (газом) р-р 8 г VII в 30 мл воды.  $NH_3$  и 15 мл  $CH_3OH$  оставляли под давлением при 20° 45 час. После концентрирования, разбавления водой и подкисления получали N-тримитил-XIII. Обработкой N-тримитил-XIII 50%  $CH_3COOH$  5 мин. получали XIII, выход 75%, т. пл. 182—185°,  $[\alpha]_D + 7 \pm 0,5^\circ$  (с 4;  $H_2O$ ). В. Антонов

**8223. Тиоэфиры глутаминовой кислоты. Сакс, Уэлш** (Thioesters of glutamic acid. Sachs Howard, Waelisch Heinrich), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 24, 6600—6603 (англ.)

S-α-глутамилглутатион (I) и S-γ-глутамилглутатион (II) получены соответственно из α- и γ-тиоэфирных эфиров N-карбобензоксиглутаминовой к-ты (III и IV). При проведении этой р-ции с α- и γ-карбобензоксиглутаминовыми к-тами образуется в обоих случаях смесь I и II. 0,03 моля ангидрида карбобензоксиглутаминовой к-ты (V) растворяют в 80 мл тиофола (VI) и 10 мл пиридина, через 4—6 час. р-р упаривают в вакууме, трижды прибавляют этилацетат и упаривают для удаления VI; растворяют в этилацетате + эфир (1:1), промывают разб.



HCl и прибавлением петр. эфира осаждают I-III, выход 55–65%, т. пл. 113–114° (из этилацетата-петр. эф.).  $[\alpha]^{25}_D -44,8^\circ$  (с 1,7; лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Строение III и его однородность подтверждены рядом р-ций. При обработке конц.  $\text{NH}_3$  и затем гидрировании на Pt образуется изоглутамин. При действии на III диазотанол получен  $\alpha$ -тиофениловый- $\gamma$ -этиловый эфир N-карбобензоксиглутаминовой к-ты, выход 93%, т. пл. 98–99°; отщепление тиофенольной группы действием  $\text{Br}_2$  с последующим гидрогенолизом карбобензоксигруппы приводит к  $\gamma$ -этиловому эфиру глутаминовой к-ты. Гидролиз III 6 н. HCl дает L-глутаминовую к-ту. Отмечается широкое значение величины аминного азота в III при определении по Ван-Слайку в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и повышении его при добавлении минер. к-ты. Действием HBr на I-III в VI + лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (1:1) р-ра получен бромгидрат  $\alpha$ -тиофенилового эфира L-глутаминовой к-ты, выход 90%, т. пл. 171–174°,  $[\alpha]^{25}_D +92,8^\circ$  (с 1,3; 0,1 н. HCl); 60 мл водн. р-ра 4,5 ммоль глутатина и 30 ммоль  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  доводят до pH 7–8 5,6 н. HBr и прибавляют к р-ру 13,4 ммоль I-III в 20 мл диоксана, через 10 мин. подкисляют 5,6 н. HBr и экстрагируют этилацетатом и затем эфиром. Упариванием водн. р-ра и добавлением спирта и эфира выделяют S- $\alpha$ -(N-карбобензоксиглутамирил)-глутатин (VII), выход 70–80%, т. пл. 179–180° (разл.; из воды-пропанола-2-эфира),  $[\alpha]^{25}_D -7,3^\circ$  (с 3,2; 0,01 н. HBr). К суспензии 1,4 ммоль VII в р-ре 0,8 г фенола в 5 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  прибавляют 1,5–2,0 мл р-ра HBr в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (35 г на 100 мл) до растворения VII и еще избыток 2–3 мл, через 2–5 час. отделяют осадок дибромгидрата I (очищен растворением в 0,05 н. HBr и осаждением ацетонем и эфиром), выход 60%,  $[\alpha]^{25}_D +8,5^\circ$  (с 0,95; 0,1 н. HCl). DL-IV получен р-цией 0,019 ммоль V в 20 мл диоксана с 20 мл VI и 0,02 ммоль три-н-бутиллина при 100°, 30 мин., выход 30–50%, т. пл. 134–135° (из этилацетата-петр. эф.); р-ция сопровождается рацемизацией. К 2,7 ммоль IV в 5 мл диоксана прибавляют р-р 0,9 ммоль глутатона и 15 ммоль  $\text{KHCO}_3$  в 15 мл воды, через 15–20 мин. подкисляют 16 ммольми 5,6 н. HBr и экстрагируют эфиром. Из водн. р-ра выделяют бромгидрат S- $\gamma$ -(N-карбобензоксиглутамирил)-глутатона (VIII), выход 77%, т. пл. 167–169° (разл.; из  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + эф.). Из VIII (аналогично методике для I) получен дибромгидрат II, выход 60–80%. С. Аваева

**8224. Синтез  $\alpha$ -метиламинокислот.** Ю. ле, Гаррис (The synthesis of  $\alpha$ -methylamino acids. U. le Frederick C., Harris Louis S.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 2, 381–384 (англ.)

Разработан общий метод синтеза  $\alpha$ -метиламинокислот с помощью Na-производного диметилового эфира N-ацетил-N-метиламинояланоной к-ты (I). Этим методом получены  $\alpha$ -метиламино- $\beta$ -(3-индолил)-пропионовая к-та (II), N-метил-DL-фенилаланин (III) и  $\alpha$ -N-метил-DL-гистидин (IV). Исходный диметиловый эфир N-ацетил-N-метиламинояланоной к-ты (V) получен 2 методами: исходя из диметилового эфира броммалоновой к-ты (VI) или из метиламинояланоной к-ты (VII). К р-ру 0,2 ммоль VI в 80 мл абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$  прибавляют по каплям 0,4 ммоль метилбензилламина, кипятят 1 час, выход диметилового эфира N-метил-N-бензилламинояланоной к-ты (VIII), 64%, т. кип. 118°/0,3 мм.,  $n^{25}_D 1,5037$ ,  $d 1,122$ , 0,04 ммоль VIII в 10 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  восстанавливают над Pt (из  $\text{PtO}_2$ ), к фильтрату прибавляют 6 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и упаривают в вакууме, выход V 80%, т. пл. 58–59° (из метилциклогексана). К 24 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  при  $-5^\circ$  прибавляют постепенно 0,06 ммоль  $\text{SOCl}_2$  и через 5 мин. 0,03 ммоль VII, перемешивают 3 часа при  $-5^\circ$ . Через 24 часа р-р упаривают в вакууме остаток растворяют в 3 мл воды, нейтрализуют  $\text{KHCO}_3$  и экстрагируют эфиром. Экстракт упаривают и остаток нагревают при 90° 15 мин. с 3 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , выход V

65%. I получен действием р-ра  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  на V (5 час. 0°), выход 92%, т. пл.  $\sim 320^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). I не гигроскопичен и устойчив. V с  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (3 дня,  $\sim 20^\circ$ ) образует метиламид N-ацетил-N-метиламинояланоной к-ты (IX), выход 92%, т. пл. 135–136° (из изопропанола). IX получают также обработкой метиламида броммалоновой к-ты метиламином (выход бромгидрата метиламида метиламинояланоной к-ты 74%, т. пл. 197–199°) и затем после разложения бромгидрата уксуснокислым серебром и  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  (90°, 15 мин.), выход IX 90%. 5 ммоль йодметилата грамина и 5 ммоль I в 10 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  кипятят 15 час., разбавляют водой, выпадает диметиловый эфир  $\alpha$ -ацетиламино- $\alpha$ -скатиллаиноной к-ты (X), выход 65%, т. пл. 140–141° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Кипячением 50 час. X с 20%-ным КОН получена II, выход 75%, т. пл. 231–233° (из воды); пикрат, т. пл. 173–175° (из этилацетата + петр. эф.); действием на II KOCN получен гидантонин, т. пл. 213–214° (из воды). 2 ммоль I и 2 ммоль  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  и 10 мл NaJ кипятят в 30 мл абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$  5 час. р-р упаривают и остаток кипятят 15 час. с р-ром 0,5 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в 5 мл воды, фильтруют и подкисляют, выход  $\alpha$ -ацетилметиламино- $\beta$ -фенилпропиононой к-ты (XI) 34%, т. пл. 146–147°. 0,4 ммоль XI кипятят 15 час. с 2 мл 6 н. HCl, выделяют III, выход 90%, т. пл. 252–254° (из воды). К 2 ммоль I и 2 ммоль  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в 5 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  прибавляют при 0° 2 ммоль хлоргидрата 4(5)-хлорметилмидазола. Через 1 час при 0° отгоняют  $\text{CH}_3\text{OH}$ , прибавляют 2 мл 6 н. HCl и кипятят 15 час. Р-р упаривают и выделяют IV в виде пикрата, выход 65%, т. пл. 121–131° (из воды); дихлоргидрат IV, т. пл. 130–135° (из разб. HCl). Получены также производные DL-аланина из этилового эфира  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -ацетаминотанкусусной к-ты (XII). XII получен р-цией этилового эфира ацетаминотанкусусной к-ты с  $\text{CH}_3\text{J}$  (выход 50%, т. пл. 105–107°) или с  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  (выход 71%). Кипячением XII с р-ром  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (15 час.) получен N-ацетил-DL-аланин; кипячением XII с 6 н. HCl (5 час.) и обработкой  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  получен N-бензоил-DL-аланин, выход 85%, а обработкой *п*-толуолсульфохлоридом — *п*-толуолсульфонил-DL-аланин, выход 35%. С. Аваева

**8225. Серусодержащие аминокислоты.** Рейснер (Sulfur-containing amino acids. Reisner David B.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 10, 2132–2135 (англ.)

В поисках в-в, являющихся антагонистами метионина, синтезирован ряд серусодержащих аминокислот, а также некоторые из соответствующих гидантонов.

Получены гидантоны общей ф-лы  $\text{RR}'\text{CONHCONH}$ , где  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ ,  $\text{R}' = \text{H}$  (I),  $\text{R} = \text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_3$  (II),  $\text{R}' = \text{CH}_2\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ ,  $\text{R}' = \text{H}$  (III),  $\text{R}' = \text{CH}_2\text{SCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2$ ,  $\text{R}' = \text{H}$  (IV). Получены следующие аминокислоты: S-бензил-4-метилглютамистин (V), 2-метилметионин (VI), 4-метилметионин (VII), 3-фенилметионин (VIII), 4-фенилметионин (IX), S-метилпеницилламин (X), S-метил-3-фенилгистидин (XI), 2-амино-4-(бензилсульфинил)-*н*-валериановая к-та (XII), 2-амино-2-метил-4-(метилсульфинил)-*н*-масляная к-та (XIII), 2-амино-4-(метилсульфинил)-*н*-валериановая к-та (XIV), 2-амино-3-фенил-4-(метилсульфинил)-*н*-масляная к-та (XV), 2-амино-4-фенил-4-(метилсульфинил)-*н*-масляная к-та (XVI), 2-амино-3-(метилсульфинил)-изовалериановая к-та (XVII), 2-амино-3-(метилсульфинил)-гидроксиричная к-та (XVIII), 2-амино-4-(бензилсульфонил)-*н*-валериановая к-та (XIX), 2-амино-2-метил-4-(метилсульфонил)-*н*-масляная к-та (XX), 2-амино-4-(метилсульфонил)-*н*-валериановая к-та (XXI), 2-амино-3-фенил-4-(метилсульфонил)-*н*-масляная к-та (XXII), 2-амино-4-фенил-4-(метилсульфонил)-*н*-масляная к-та (XXIII), 2-амино-3-(метилсульфонил)-изовалериановая к-та (XXIV), 2-амино-3-(метил-

сульфонил)-гидрокориичная к-та (XXV), 3-амино-3-карбокситетрагидро-2H-пиримидин-2-илметилсульфоксид (XXVI), 1-метил-3-амино-3-карбокситетрагидро-2H-пиримидин-2-илметилсульфоксид (XXVII). Ингибирующей активностью по отношению к  $T_2$  бактерифагу *E. coli* штам А.Т.С.С. 11303 (рН 7, 37°) в разбавлении не меньше 100 ч. на 1 миллион обладают только VI, VII, XI и XII. Гидантоины I—IV получены из соответствующих метилмеркапто- и бензилмеркаптопроизводных альдегидов или кетонов. Исходный для получения III  $\beta$ -метилмеркаптомасляный альдегид (XXVIII) синтезирован из 2 молей протонового альдегида и 2 молей  $\text{CH}_3\text{SH}$  (+2 капли пиперидина, 5—10°, 0,5 часа; ~20°, 3 часа). Затем прибавлено 28 г  $\text{CH}_3\text{SH}$ , смесь нагрета 1 час при 90°, разбавлена 500 мл эфира, промыта разб. HCl и водой, выход XXVIII 85%, т. кип. 80°/23 мм. Аналогично из  $\text{CH}_3\text{SH}$  и метилвинилкетона получен метилмеркаптобутанон-3 (исходный для синтеза II) выход 80%, т. кип. 106°/55 мм,  $n_D^{20}$  1,4711. Смесь 48,5 г  $\beta$ -бензилмеркаптомасляного альдегида, 113 г  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , 25,5 г NaCN, 335 мл спирта и 335 мл воды перемешивают 5 час. при 55°, упаривают до 300 мл, прибавляют 50 мл конц. HCl и нагревают 7 мин. при 90°. При охлаждении выпадает I, выход 74,3%, т. пл. 117—118°. Аналогично получены (перечисляются выход %, т. пл. в°С): II, 93,8, 109,5—110,5; III, 50,1, 191—192; IV, 49,1 173—174. Гидролизом соответствующих гидантоинов получены: V, 93,4 222,5—223,5 (разл. из воды); VI, 61, 284—285 (разл.; из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); VII, 70,5, 238—239 (разл.; из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); IX, 49,3, 201—202 (разл.; из воды). VII получен также дегенерированием 7,17 г V (действием Na в жидком  $\text{NH}_3$ ) с последующим метилированием  $\text{CH}_3\text{J}$ , выход VII 4,1 г. Для получения VIII  $\omega$ -метилмеркаптоацетофенон восстанавливают LiAlH<sub>4</sub> до 1-фенил-2-метилмеркаптоэтанола (выход 83,4%, т. кип. 113—114,5°/1,8 мм), который действием  $\text{SOCl}_2$  в  $\text{CHCl}_3$  переводит в 1-фенил-2-метилмеркаптоэтилхлорид (XXIX), выход 81,5%, т. кип. 106—107°/2,8 мм,  $n_D^{20}$  1,5692. К р-ру  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$  (из 1,23 г Na и 100 мл абс. сп.) прибавляют 11,6 г ацетамидомасляного эфира, 200 мл KJ и сразу в горячий р-р 10 г XXIX. Р-р перемешивают 2 часа при ~20°, кипятят 5 час. фильтруют горячим. Из фильтрата упариванием выделяют этиловый эфир 2-ацетамидо-2-карбоксо-3-фенил-4-метилмеркаптомасляной к-ты (16 г, т. пл. 86—92°), который гидролизуют кипячением с HCl (1:4) (Goldsmith D., Tishler M., J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 144), выход VIII 61,5%, т. пл. 203—204° (разл.; из воды), хлоридрат, т. пл. 208—209°. Для получения X в р-р  $\text{CH}_3\text{ONa}$  (из 0,052 г атома Na в 150 мл абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) пропускают при охлаждении 0,29 моля  $\text{CH}_3\text{SH}$ , затем прибавляют 0,215 моля метилового эфира  $\alpha$ -бензамидо- $\beta$ , $\gamma$ -диметилакриловой к-ты, 200 мл абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 200 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , перемешивают при ~20° 1 час и через 12 час. прибавляют 3,12 г лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Р-р упаривают при ~20°, остаток экстрагируют теплым  $\text{C}_6\text{H}_6$ , вытяжки упаривают. Остаток кипятят 6 час. с 300 мл 85%-ной  $\text{HCOOH}$ , 300 мл конц. HCl и 300 мл воды, р-р упаривают до ~50 мл, промывают эфиром и нейтрализуют  $n$ -амиламино до рН 6,5. Прибавлением 350 мл ацетона и вымораживанием получают X, выход 48%, т. пл. 281—282° (из воды). X получают также с выходом 34% из 2-фенил-4-изопропилден-4-оксазола и  $\text{CH}_3\text{SH}$ . Для получения XI аналогично р-цией 2-фенил-4-бензаль-5-оксазола с  $\text{CH}_3\text{SH}$  в присутствии  $\text{CH}_3\text{ONa}$  синтезирован метиловый эфир 2-бензамидо-3-метилмеркаптогидрокориичной к-ты, выход 96,4%, т. пл. 97—98,5°, гидролиз которого ( $\text{HCOOH} + \text{HCl}$ ) дал XI, выход 59,3%, т. пл. 178—179° (разл.; из воды). Сульфоксиды получены окислением соответствующих сульфидов (Toennies G., Kolb J. J., J. Biol. Chem., 1939, 128, 399) (ниже перечисляются выход %, т. пл. в°С): XII, 64,7, 214—215 (разл.; из воды); XIII,

91,8, 239,5—240,5 (разл.; здесь и ниже из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); XIV, 84,4 213,5—214,5 (разл.); XV, 74,4 205—206 (разл.); XVI, 87,7 189—190 (разл.); XVII, 77,7, 166—167; XVIII, 73,2, 147—148 (разл.). XIX и XXI получены окислением соответствующих сульфоксидов.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , выход XIX 70,6%, т. пл. 229—230° (разл.; из воды), выход XXI 84,2%, т. пл. 230—231° (разл.; из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Другие сульфоны получены окислением соответствующих сульфидов  $\text{H}_2\text{O}_2$  (в присутствии молибдата аммония и  $\text{HClO}_4$ ); XX, 73,6, 288—289 (разл.; из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); XXII, 50,8, 222—223 (разл.; из воды); XXIII, 95,4, 196,5—197,5 (разл.; из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); XXIV, 63,3, 167—168 (разл.; из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); XXV, 51,2, 141—142 (разл.; из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Обработкой VI и VII  $\text{NH}_3$  и конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (метод см. Misani F., Reiner L., Arch. Biochem., 1950, 27, 234) получены XXVI, выход 100%, т. пл. 199—200° (разл.; из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); XXVII, выход 98,4%, т. пл. 199—200° (разл.; из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

С. Аваева

**8226. Исследования в области аминокислот. Синтез DL-2,3-диоксисбензоаланина.** Сэно, Сакаки (Амиノ酸の研究・第10報 DL-2,3-ジヒドロキサンゼイルアラニン合成. 妹尾四郎, 目武雄), Япон. Chem. Soc., 1953, 74, № 8, 654—656 (япон.). К 17,8 г 2,3-( $\text{CH}_3\text{O}$ )<sub>2</sub> $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{CH}_2$  (полученного из  $\alpha$ - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  с выходом 55%) при ~20° добавляют 50 г  $\text{KMnO}_4$  в 1,5 л воды. Смесь упаривают при 100° и подкисляют. Получают 15,8 г 2,3-( $\text{CH}_3\text{O}$ )<sub>2</sub>- $\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$  (I), т. пл. 121—122°. I через хлорангидрид превращают в 74% 2,3-( $\text{CH}_3\text{O}$ )<sub>2</sub> $\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_3$  (II), т. кип. 150—151°/19 мм.  $\text{C}_6\text{H}_3\text{CONHCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  с бромированным II дает 5% 2,3-( $\text{CH}_3\text{O}$ )<sub>2</sub> $\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{NHCOC}_2\text{H}_5)_2$  ( $\text{COOC}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub> (III), т. пл. 125°, гидролизуют смесью  $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{HCl}$  (1:1) и получают 94% DL-2,3-( $\text{CH}_3\text{O}$ )<sub>2</sub>- $\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH} \cdot \text{HCl}$  (IV), т. разл. 198°. Обработанная IV 48%-ной  $\text{HBr}$  получают 98% DL-2,3-( $\text{OH}$ )<sub>2</sub> $\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$  (V), т. разл. 240°. 500 мг V растворяют в 10 мл воды и ставят на лед. Получают 255 мг DL-2,3-( $\text{OH}$ )<sub>2</sub> $\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$  (VI), т. разл. 187—188°. VI образует пигмент при пробе с *Drosophila melanogaster mutant* (киноварь коричневая). Сообщение IX см. РЖХим., 1956, 50912.

Chem. Abstr., 1954, 48, № 16, 12027. К. Nakanishi

**8227. О производных O-2,4-динитрофенил-D,L-серина.** Цан, Герстнер (Über ein Derivat von O-[2,4-Dinitrophenyl]-D,L-serin. Zahn Helmut, Gerstner Wolfgang), Biochem. Z., 1955, 327, № 3, 209—212 (нем.).

2,4-динитрофторбензол (I) не реагирует с OH-группами серина и треонина, входящими в состав фибрина шелка, и OH-группами в хлопковом волокне. При взаимодействии этилового эфира N-бензоил-D,L-серина (II) с I выход этилового эфира N-бензоил-O-2,4-динитрофенил-D,L-серина (III) не превышает 5%. 1,5 г II и 1,1 г I растворяют в 30 мл абс.  $\text{C}_6\text{H}_6$ , приливают 0,5 мл триэтиламина и кипятят 6 час. Упаривают в вакууме досуха, высушивают в вакуум-экскикаторе над активированным углем, через несколько дней смешивают с 15 мл 2 н. HCl и 15 мл эфира и отделяют аморфное в-во, образовавшееся на границе слоев. Т. пл. III 122° (этанол, вода), с конц. р-ром  $\text{NH}_3$  III дает желтую окраску только после кипячения. 0,7 г II и 1,5 г  $n$ -азобензоилхлорида растворяют в 30 мл сухого пиридина, через 2 дня разбавляют 15 мл воды, упаривают в вакууме. Остаток растворяют в 50 мл  $\text{CHCl}_3$ , промывают р-ром  $\text{KHSO}_4$  и водой, упаривают в вакууме до 15 мл, пропускают через колонку с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $25 \times 1,5$  см), р-р упаривают в вакууме досуха, растворяют в спирте и высаживают водой. Выход этилового эфира N-бензоил-O- $n$ -азобензоил-D,L-серина (IV) 55%, т. пл. 154° (из сп.+вода). Гидролиз III 6 н. HCl 24 часа при 105° при-

водит к смеси серина, 2,4-динитрофенола и соединения с  $R_f$  0,32 (этор-бутанол-НСООН- $H_2O$ ; 75:15:10). Предполагают, что это соединение является 0-2,4-динитрофенилсерином. Приведены данные диаграммы Дебала-Шеррера для III и IV. Описана очистка хлопковых волокон. Е. Чамай

8228. Исследования строения белков. Сообщение II. Политирозин, как модельное соединение для пентенольного эффекта. Шауэнштейн, Перко (Untersuchungen über die Proteinstruktur. II. Mitteilung. Polytyrosin als Modellsubstanz für den Peptenoleffekt. Schauenstein E., Perko G. M.). Z. Elektrochem., 1954, 58, № 1, 45—49 (нем.).

Представлены дополнительные данные о ранее обнаруженном в фибрине шелка (I), и некоторых других белках, дополнительном поглощении  $\lambda_{max} \sim 250$  м $\mu$ , о так называемом «пентенольном эффекте» (ПЭ), не связанном с хромофорными группами ароматич. аминокислот тирозина (II), триптофана и фенилаланина. ПЭ приписывают группе  $-C=N$ , которая может возникнуть



при енолизации пептидной связи в щелоч. среде. В качестве модельных соединений для ПЭ, помимо триазинов с остатками II в боковых цепях, рассмотрен глицилтирозинангидрид (III), показывающий ПЭ с той же зависимостью от pH, что и у I. Для выяснения влияния длины полимера на ПЭ исследованы препараты политирозина со средней степенью полимеризации 12 (IVa) и 21 (IVб). Измеренные УФ-спектры при pH 11, 12 и 12,3 показывают, что проявление ПЭ в IVa и II, с другой стороны, в IVб и III совпадают, т. е. в сравнительно коротких цепях не имеется достаточных условий для возникновения ПЭ. В соответствии с этим разрыв межмолекулярных водородных связей при растворении I в конц. р-рах LiBr сопровождается исчезновением ПЭ. Степень диссоциации фенольных гидроксильных остатков II в IVa и IVб равна  $pK$  11,0, в III  $pK$  10,05 и для свободного II  $pK$  9,9. У. Хургин

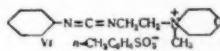
8229. Изучение пептидов  $\alpha$ -казеина с N-конечными лизилинными остатками. Сено, Мураи, Симура (Studies on the N-terminal lylsipeptides of  $\alpha$ -casein. Seno Nobuko, Murai Kenichiro, Shimura Kensuke). J. Biochem., 1955, 42, № 6, 699—704 (англ.).

Изучена последовательность аминокислот в пептидах  $\alpha$ -казеина с N-конечными остатками лизина. Из продуктов частичного гидролиза 2,4-динитрофенил- $\alpha$ -казеина выделена экстрагируемая эфиром фракция (I), содержащая бис-(2,4-динитрофенил)-лизинпептиды. Дальнейшим разделением хроматографией на  $SiO_2$ -целите и электрофорезом на бумаге при pH 7 выделены узкие фракции пептидов с различной длиной цепи, которые после полного гидролиза исследовались хроматографически. Из данных по аминокислотному составу узких фракций пептидов авторы делают вывод, что I имеет следующий порядок чередования аминокислот: лизил-лейцил-валил-аланил-глутамил-аспарагил.

С. Авава  
8230. Применение водорастворимых и основных карбодимидов для синтеза пептидов. Шихан, Главка (The use of water-soluble and basic carbodiimides in peptide synthesis. Sheehan John C., Hlavka Joseph J.). J. Organ. Chem., 1956, 21, № 4, 439—441 (англ.).

С целью применения в качестве конденсирующих агентов в синтезе пептидов (ср. РЖХим, 1956, 25823) получен ряд карбодимидов, содержащих третичные и четвертичные аминные группы: 1-циклогексил-3-(4-диэтиламиноциклогексил)-карбодимид (I), мето-*n*-толуолсульфонат I (II), 1,3-ди-(4-диэтиламиноциклогексил)-

карбодимид (III), 1-циклогексил-3-(3-диэтиламиноэтил)-карбодимид (IV), 1-циклогексил-3-(2-морфолинил-4-этил)-карбодимид (V), мето-*n*-толуолсульфонат V (VI). В отличие от 1,3-дициклогексилкарбодимидов (см. ссылку выше) полученные в-ва дают при гидролизе легко растворимые в воде производные мочевины; поэтому значительно упрощается методика выделения пептидов при получении их с помощью I—VI. Лучшие результаты получены при синтезе пептидов в присутствии I и V; несколько худшие выходы дают II и VI. 0,029 моля N,N-диэтил-1,4-циклогексидиамина (VII) и 0,03 моля циклогексилэтилоцианата кипятят 15 мин. в 10 мл эфира, получают 1-циклогексил-3-(4-диэтиламиноциклогексил)-тиомочевину (VIII), выход 80%, т. пл. 139—141° (из ацетона-лигр.). 2 г HgO и 3 ммоль VII кипятят 20 час. в 20 мл ацетона, фильтрат упаривают, выход I 84%, т. кип. 140°/0,03 мм. Р-цией I с метил-*n*-толуолсульфонатом в  $C_6H_6$  (кипятиением 20 мин.) получают II, выход 100%. К охлажд. р-ру 12 ммоль VII в 20 мл  $CH_3OH$  прибавляют 0,03 моля  $CS_2$  в 4 мл  $CH_3OH$ , кипятят 2 дня и упаривают, выход 1,3-ди-(4-диэтиламиноциклогексил)-тиомочевины (IX) 35%, т. пл. 164—165° (из лигр.). Р-цией IX с HgO (кипчение 1 час) получают III, выход 66%, т. кип. 180°/0,03 мм. Аналогично VIII и I из N,N-диэтилэтилендиамина (0,05 моля) и циклогексилэтилоцианата (0,05 моля) получают 12,8 г 1-циклогексил-3-(3-диэтиламиноэтил)-тиомочевины (масло), из 5 г которой получают IV, выход 1,2 г, т. кип. 100°/0,05 мм; из N-(2-аминоэтил)-морфолина получают 1-циклогексил-3-(2-морфолинил-4-этил)-тиомочевину (выход 96%, т. пл. 128—129°, из ацетона + лигр.), а из нее (12 час. кипения с HgO) — V, выход 70%, т. кип. 145°/0,2 мм; из V и метилового эфира *n*-толуолсульфонилоты получают VI с выходом 68%, т. пл. 113—115° (из бал.). К суспензии 1,36 ммоль хлоргидрата этилового эфира L-лейцина в 5 мл диоксана прибавляют 1,4 ммоль I и затем 1,36 ммоль фталойл-L-фенилаланина (X), перемешивают ~12 час., упаривают в вакууме, остаток растворяют в этилацетате и промывают ин. HCl и ин.  $KHSO_4$ , упариванием выделяют этиловый эфир фталойл-L-фенилаланил-L-лейцина, выход 87%, т. пл. 108—109° (из этилацетата-лигр.).  $[\alpha]_D^{25} -115^\circ$  (сп.). При проведении р-ции в присутствии воды выход составляет 50%; при проведении р-ции с VI и  $N(C_2H_5)_3$  (вместо I) в среде ацетонитрила выход 80%. Аналогично р-цией хлоргидрата этилового эфира глицина (XI), карбобензоксиглицил-L-фенилаланина и I получен этиловый эфир карбобензоксиглицил-L-фенилаланилглицина, выход 81%, т. пл. 117—118°,  $[\alpha]_D^{25} -12,4^\circ$  (сп.); при р-ции с VI +  $N(C_2H_5)_3$  выход 63%. Р-цией хлоргидрата метилового эфира L-фенилаланина, X и I получен метиловый эфир фталойл-L-фенилаланил-L-фенилаланина, выход 88%, т. пл. 101—102° (из эф. + *n*-бутиловый эф.).  $[\alpha]_D^{25} -128^\circ$  (сп.). Р-цией XI, X и V получен этиловый эфир фталойл-L-фенилаланилглицина, выход 81% (в присутствии воды снижается до 71%), т. пл. 160—161°,  $[\alpha]_D^{25} -146^\circ$  (сп.); при применении I выход составляет 90%, при применении IV 20%. Р-цией фталойлглицина с этиловым эфиром глицина и II получен этиловый эфир фталойлглицилглицина, выход 75%, т. пл. 194—195°.



С. Авава  
8231. Синтез офидина. Оно, Хирохата (Synthese des Ophidins. Ono Takeshi, Hirohata Ryozo). Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem., 1956, 304, № 2-4, 77—81 (нем.; рез. англ.).

Проведен синтез офидина (I) для подтверждения предложенной для него ранее (Kendo K., J. Biochemistry, Tokyo, 1942, 36, 265) ф-лы: 2-метил-N<sup>2</sup>-(3-аланил)-l-ги-



стидина. Р-цией *d*-фруктозы (II) с  $\text{NH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{CHO}$  получают 2-метил-4(5)-оксиметилимидазол (III), который действием  $\text{SOCl}_2$  переводит в хлорметильное производное (IV). IV при р-ции с диглициловым эфиром ацетамидомалоновой к-ты (V) дает этиловый эфир  $\alpha$ -ацетамидо- $\alpha$ -карбоксо- $\beta$ -(2-метилимидазолил-4(5))-пропионово-к-ты (VI). Обработка VI конц.  $\text{HCl}$  приводит к 2-метилгистидину (VII). Взаимодействием VII с фталонил- $\beta$ -аланилхлоридом (VIII) получают 2-метил- $\text{N}^\alpha$ -(фталонил- $\beta$ -аланил)- $\text{D}$ ,  $\text{L}$ -гистидин (IX), который при обработке гидразингидратом (X) переходит в *рац*-I. Аналогично из  $\text{L}$ -формы VII (XI) синтезируют  $\text{L}$ -форму I (XII), идентичи ю природной. К р-ру 74 г основной  $\text{CuCO}_3$  в 500 мл воды и 260 мл 28%-ного р-ра  $\text{NH}_3$  прибавляют при перемешивании 52 мл 37–40%-ного р-ра  $\text{CH}_3\text{CHO}$  и 30 г II в 66 мл воды и нагревают на водяной бане 5,5 часа, выпавшую  $\text{Cu}$ -соль III разлагают  $\text{H}_2\text{S}$ . Выделяют III в виде пикрата, выход 60%, т. пл. 187–190°, хлоргидрат III (XIII), т. пл. 138–140°. Обработка XIII  $\text{SOCl}_2$  приводит к хлоргидрату IV, т. пл. 125° (из абс. сп.). К р-ру 1,3 моля V и 2,3 моля Na в спирте при охлаждении прибавляют 1 моль XIII и поддерживают слабощел. р-цию. Фильтрат сгущают и высаживают VI водой, выход 50%, т. пл. 120°. 5 г VI кипятят (6 час.) с 70 мл конц.  $\text{HCl}$ . После отгонки  $\text{HCl}$  остаток сменивают со спирт. р-ром  $\text{HgCl}_2$  и доводят рН до 7–7,5 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Через 24 часа осадок обрабатывают  $\text{H}_2\text{S}$ . Фильтрат упаривают досуха. Остаток растворяют в разб.  $\text{HCl}$  и спиртом высаживают дихлоргидрат VII (XIV), т. пл. 247°, т. пл. 231°. Дипикрат VII, т. пл. 165°. К р-ру 2,16 г XIV и 2,9 мл ( $\text{CH}_3\text{N}_2$ ) в 20 мл воды ( $-10^\circ$ ) прибавляют по каплям р-р 2,6 г VIII в 12,6 мл диоксана, выход IX 50%, т. разл. 240° (из воды. *n*-пропилового сп.). К р-ру 1,8 г IX в 7 мл воды прибавляют 5-кратный избыток X. Через 48 час. осаждают лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  фталонилгидразид. Фильтрат упаривают, подщелачивают  $\text{NH}_3$  и обрабатывают горячим абс. спиртом. Выход I 72%, т. пл. 249°. Аналогично из XI (Birnbau S. M., Greenstein T. P., Arch. Biochem. Biophys., 1952, 39, 108) синтезируют XII, т. пл. 246–248°,  $[\alpha]_D^{25} +36,6^\circ$  (в 1%-ном водн. р-ре). Пикроловат XII, т. пл. 232°. Г. Сегаль

8232. Синтез гистамина из инвертированного сахара. Ойицук А. Е., Никифорова О. К., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 5, 789–793

Разработан метод получения гистамина (I) из сахара (II) по схеме: II  $\rightarrow$  4(5)-оксиметилимидазол (III)  $\rightarrow$  4(5)-хлорметилимидазол (IV)  $\rightarrow$  4(5)-цианметилимидазол (V)  $\rightarrow$  I. Р-р 180 г II в 1 л воды с 10 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  нагревают 4 часа при 60°. К полученному р-ру инвертированного II добавляют 300 г  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ , 1 л 25%-ного  $\text{NH}_3$ , 150 мл 28%-ного  $\text{HCHO}$  и 300 мл воды; нагревают до кипения и пропускают воздух (2–3 л/мин, 7 час.). Медный комплекс III (VI) отфильтровывают, промывают 5%-ным  $\text{NH}_3$  и водой. К суспензии VI в 1250 мл разб.  $\text{HCl}$  (1:4) при 55° постепенно приливают р-р  $\text{Na}_2\text{S}$  (д 1,415) или  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (д 1,033) до полноты осаждения  $\text{Cu}$ . К фильтрату прибавляют 75 г пикриновой к-ты (VII); выпадает пикрат III (VIII), выход 70%, 115 г VIII, 115 мл конц.  $\text{HCl}$ , 250 мл воды, 500 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  нагревают до 80°, водн. слой, после повторного извлечения  $\text{C}_6\text{H}_6$ , выпаривают в вакууме, получают хлоргидрат III (IX), выход 85%, т. пл. 107°. 50 г IX обрабатывают (10 мин.) 73 мл  $\text{SOCl}_2$  и полученный р-р нагревают 45 мин. при 80–85°; верхний слой ( $\text{SOCl}_2$ ) отделяют, из нижнего кристаллизуется хлоргидрат IV, выход 96%, т. пл. 139–140°. К водн. р-ру 90 г KCN при охлаждении добавляют спирт. р-р 30 г IV; фильтруют, фильтрат подщелачивают  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и выпаривают в вакууме; из сухого остатка экстракцией этилацетатом получают V, т. пл. 138°. Смесь 7 г V в 120 мл спирта и 0,6 г скелетного Ni в 20 мл спирта гидрируют 5 час. при 30–35°, оставляют

на 12 час. под давлением  $\text{H}_2$  и вновь восстанавливают 3 часа в тех же условиях; фильтрат упаривают, оставшееся масловливают в р-р 22 г VII в 720 мл воды, выпадает дипикрат I (X), выход 13,2 г, т. пл. 226° (из воды). X разлагают подобно VIII; водн. р-р дихлоргидрата I после отделения VII выпаривают в вакууме досуха, выход 80%, т. пл. 246° (из сп.). П. Соков

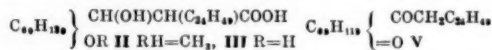
8233. Простой синтез меченого цитруллина и двух его гомологов. Смит (A simple synthesis of isotopic citrulline and two of its homologs. Smith Lloyd H., Jr., J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 24, 6691–6692 (англ.))

Описывается метод получения цитруллина (I), гомоциструлина (II) и  $\alpha$ -амино- $\gamma$ -урейдомасляной к-ты (III), меченных  $\text{C}^{14}$  по  $-\text{CONH}_2$ -группе, конденсацией  $\text{Cu}$ -внутренних комплексов ( $\text{CuK}$ ) соответственно орнитина, лизина и  $\alpha$ , $\gamma$ -диаминомасляной к-ты с  $\text{K}^{14}\text{NO}$ . 1–2 ммоль мочевины- $\text{C}^{14}$ , смешанные с 0,6–1,2 ммоль  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , сплавляют в пробирке, вначале на металлич. бане (при 130–225°), затем на голом огне, добавляют 1,1–2,25 ммоль  $\text{CuK}$  L-орнитина, L-лизина или  $\alpha$ , $\gamma$ -диаминомасляной к-ты и оставляют на 5 дней при 37°, выделившийся  $\text{CuK}$  растворяют в 4–8 мл  $\sim 0,6$  н.  $\text{HCl}$ , пропускают  $\text{H}_2\text{S}$ , фильтруют от  $\text{CuS}$ . Основание I и II получают пропускаям р-ра хлоргидрата через колонку с дауэкс-2-ацетат, выход 51 и 26%, т. разл. 218–219° и 207–208°. II выделен в виде хлоргидрата, выход 60%, т. пл. 117–178° (разл.). Приведены элементар. исследования полученных препаратов.

В. Майминд

8234. О составных частях микобактерий. Сообщение 23. Химическое строение  $\alpha$ -миколовой кислоты, выделенной из штамма *Mycobacterium tuberculosis var. hominis* «Brévannes». Эби, Вилкас, Ледегер (23 Communication sur les constituants des *Mycobacteries*. Sur la constitution chimique de l'acide  $\alpha$ -mycolique de la souche «Brévannes» de *Mycobacterium tuberculosis var. hominis*. Aebi A., Vilkas M. E., Lederer E., Bull. Soc. chim. France, 1954, № 1, 79–85 (франц.))

$\alpha$ -Миколовая к-та  $\text{C}_{88}\text{H}_{176}\text{O}_4 \pm 5\text{CH}_2$  (I), выделенная из вирулентного штамма «Brévannes», по данным анализа на  $\text{CH}_2\text{O}$ -группу является смесью оксиметоксикислоты  $\text{C}_{88}\text{H}_{176}\text{O}_4 \pm 5\text{CH}_2$  (II) и диоксикислоты  $\text{C}_{87}\text{H}_{174}\text{O}_4 \pm 5\text{CH}_2$  (III). При пиролизе I (15 мин., 250°, 0,02 мм) образуется гексакозановая к-та  $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$  (VI), т. пл. 88–88,5° (из эф.-петр. эф.); следовательно, I, как и другие миколовые к-ты, имеет строение  $\text{RCHONCH}(\text{C}_{24}\text{H}_{49})\text{COOH}$ . При окислении I в  $\text{CHCl}_3 \sim 2,5$  моля  $\text{CrO}_3$  в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (3 дня, 37°) получен дикетон  $\text{C}_{86}\text{H}_{170}\text{O}_2 \pm 5\text{CH}_2$  (V), т. пл. 83–85° (из эф.- $\text{CH}_3\text{OH}$ , выделен хроматографически), образующий также из III. дает диоксим (VI), т. пл. 44–46°. Восстановление V  $\text{LiAlH}_4$  в эфире ведет к диолу  $\text{C}_{86}\text{H}_{174}\text{O}_2$ , т. пл. 73–76° (осаждение сп. из бал.). При применении избытка  $\text{CrO}_3$  получен продукт более глубокого окисления — монокетон состава  $\text{C}_{86}\text{H}_{170}\text{O} \pm 3\text{CH}_2$  (VII), т. пл. 68–72°.



выделен хроматографически; оксим, т. пл. 42–44°, и пентакозановая к-та  $\text{C}_{24}\text{H}_{49}\text{COOH}$  (VIII), т. пл. 78–80° (из эф.- $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Окисление V ведет к VII, что указывает на принадлежность V к  $\beta$ -дикетонам и, следовательно, OH-группы в I находятся в положении 3,5. По числу  $>\text{CSH}_2$ -групп I содержит 3 цепи, а VII 2 цепи, что указывает на разветвление в положении 4. На основании этих данных III приписывается строение  $\text{RCHON}(\text{R}')\text{CHONCH}(\text{C}_{24}\text{H}_{49})\text{COOH}$ , где  $\text{R} + \text{R}' \sim \text{C}_{55}\text{H}_{116}$ . При нагревании I с  $\text{KHSO}_4$  в  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  образуется бис-ан-



продукта с водяным паром, отгоняют IX; димедоновое производное, т. пл. 80—81° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). К смеси 1 г I и 2,1 мл  $\text{HCOOH}$  добавляют 0,23 мл 37,8%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$ , смесь нагревают 3 часа при 40°, добавляют еще 0,05 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$ , нагревают 1 час, выливают в воду, экстрагируют эфиром, эфир отгоняют, остаток нагревают 1 час со спиртом и 25 мл 3 н. р-ра  $\text{NaOH}$ , спирт отгоняют, остаток выливают в разб.  $\text{HCl}$ , экстрагируют лигроном и разгонкой и хроматографированием на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (вымывают  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) выделяют XI, выход 1,19 г (неочищ.), т. пл. 64,5—65,5° (из петр. эф.). Р-р 1 г  $\text{OsO}_4$  в 20 мл безводн. эфира добавляют к 1,6 г I в 25 мл эфира, содержащего 0,8 г пиридина, смесь выдерживают 24 часа, добавляют 35 мл 10%-ного р-ра  $\text{KOH}$  и 3 г маннита, встряхивают до обесцвечивания органич. слоя и получают X, выход 61,6%, т. пл. 99,8—100,5° (из лигр.). При замене пиридина пиперидином выход неочищ. X составляет 57%. Аналогично превращают II в гликоль (XII) с т. пл. 94—95° (из лигр.). Окисление X или XI, посредством  $\text{HJO}_4$  приводит соответственно к IX, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 97,5° (из сп.), и гептанолу.

Л. Бергельсон

**8237. Синтез производных пантотеновой кислоты и жирных кислот с длинными цепями. Сакураги, Куммеров** (The synthesis of long chain fatty acid derivatives of pantothenic acid. Sakuragi Taketami, Kummerow Fred A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 4, 838—839 (англ.)

Получен ряд растворимых в жирах производных пантотеновой к-ты. К продукту р-ции 0,01 моля  $\text{CH}_3\text{ONa}$  и 0,01 моля хлоридата этилового эфира  $\beta$ -аланина (I) с 0,01 моля пантолактона (II) в 20 мл абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$  (12 час.) прибавлено 0,02 моля хлорангидрида пальмитиновой к-ты (III) в смеси  $\text{CHCl}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  (2 часа), получен этиловый эфир N-( $\alpha$ ,  $\gamma$ -дипальмитоксис- $\beta$ ,  $\beta$ -диметилбутирил)- $\beta$ -аминопропионовой к-ты, выход 29,3%, т. пл. 57—58,5° (из сп.). Из 5 г II и 10 г III в  $\text{CHCl}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  (12 час.) образуется  $\alpha$ -пальмитоксис- $\beta$ ,  $\beta$ -диметил- $\gamma$ -оксипропиолон (IV), выход 55,8%, т. пл. 56—56,5° (из сп.). Этиловый эфир N-( $\alpha$ -пальмитоксис- $\beta$ ,  $\beta$ -диметил- $\gamma$ -оксипропирил)- $\beta$ -аминопропионовой к-ты получен из I и IV с  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (48 час.), выход 41,6%, т. пл. 66° (из петр. эф.).  $\alpha$ ,  $\gamma$ -Диоксис- $\beta$ ,  $\beta$ -диметилбутирамид синтезирован из II и насыщ. р-ра  $\text{NH}_3$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (8 час., выход 74,5%), а также из II и  $\text{NH}_3$  в водн. р-ре ( $\sim 20^\circ$ , 2—24 часа или кипячение 8 час., выход 64,5%), т. пл. 129—130° (из этилацетата, сп. или смеси этилацетат- $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Ацилированием его 2 молями III получен  $\alpha$ ,  $\gamma$ -дипальмитоксис- $\beta$ ,  $\beta$ -диметилбутирамид, выход 77%, т. пл. 74—75° (из петр. эф. и сп.). Последний кипячением с *изо*- $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ONO}$  в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  превращен в  $\alpha$ ,  $\gamma$ -дипальмитоксис- $\beta$ ,  $\beta$ -диметилмасляную к-ту, выход 55%, т. пл. 62—63° (из петр. эф.). К р-ру 9 г III в 30 мл  $\text{CHCl}_3$  прибавлено 2 г *d*-пантотенилового спирта, затем 10 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ , образуется N-( $\alpha$ ,  $\gamma$ -дипальмитоксис- $\beta$ ,  $\beta$ -диметилбутирил)-3-амино-*n*-пропиловый эфир пальмитиновой к-ты, выход 60,9%, т. пл. 49—53° (из сп.),  $[\alpha]_D^{25} + 9,5^\circ$  (с 4,22%; хлф.).

Б. Токарев

**8238. Горчичное масло семян *Limnanthes douglasii*, *m*-метоксисбензилзотионанат. Эттингер, Ландин** (The mustard oil of *Limnanthes douglasii* seed, *m*-methoxybenzyl isothiocyanate. Ettlinger Martin G., Lundeen Allan T.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 9, 1952—1954 (англ.)

Из семян *L. douglasii* отгонкой с паром после мацерации с водой (60°, 1,5 часа) выделен неизвестный ранее *m*-метоксисбензилзотионанат (I), выход 0,5%, т. кип. 105—106°/0,45 мм,  $n_D^{20}$  1,5912,  $d_4^{20}$  1,145, с  $\text{NH}_3$  образует *m*-метоксисбензилтиомочевину (II), т. пл. 101—101,3° (из бал.-петр. эф.), с анилином — *N*-*m*-метоксисбензил-*N'*-фенилтиомочевину (III), т. пл. 76,5—77° (из бал. и бал.-петр. эф.) → 88,5—90° (из водн. сп.). При

окислении  $\text{KMnO}_4$  из I и II образуется *m*- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ . Для синтеза I *m*- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO}$  действием горячего  $\text{HCOONH}_4$  с последующим гидролизом к-той превращен в 53%-ный *m*-метоксисбензиламид (IV), выход 48—53%, т. кип. 81°/0,8 мм, 110°/7 мм, 141°/30 мм,  $n_D^{20}$  1,5438; хлоридат, т. пл. 165,5—166,5° (из бал.-эф.). Из IV получены: *N*-*m*-метоксисбензилacetамид, т. пл. 58—60°; *N*-*m*-метоксисбензил-*n*-нитробензамид, т. пл. 125—126°; *N*-*m*-метоксисбензилбензамид  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ , т. пл. 67,8—68,2° (из хлф.-лигр. или водн. сп.) и III. Из 3,8 г IV, 2 мл  $\text{CS}_2$  и 2 г  $\text{KOH}$  в 35 мл воды (0°) с добавлением 4 мл  $\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$  и затем 2 г  $\text{KOH}$  в 10 мл воды получен I, выход 82%. Приведены данные УФ- и ИК-спектров I, II и III; ИК-спектры двух форм III заметно различаются в области 7,5—15  $\mu$ .

А. Лютенберг  
**8239. Изотиоцианаты, встречающиеся в природе (горчичные масла). Обзор, в особенности последних работ. Кер** (Naturligt forekommende isothiocyanater (sennepsolier). En oversigt med saerligt henblik på nyere arbejder. Kjaer Anders), Dansk tidsskr. farmac., 1956, 30, № 4, 117—135 (дат.; реэ. англ.)

Обзор, посвященный выделению, синтезу и установлению строения природных изотиоцианатов (горчичных масел) и их глюкозидов. Подробно освещены работы самого автора и его сотрудников. Кратко обсуждены вопросы биогенезиса, обмена глюкозидов изотиоцианатов и их роли в природе. Библ. 40 назв.

Л. Яновская

**8240. Составные части *Ecballium elaterium*. I. Кислородные производные элатерина. Лави** (The constituents of *Ecballium elaterium*. I. The oxygen functions of elaterin. Lavie D.), Chemistry and Industry, 1956, № 21, 466—467 (англ.)

Щелочной гидролиз элатерина  $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_7$  (I) в мягких условиях (при 0°) приводит к элатерину, который при дальнейшей обработке щелочью дает экаллиновую к-ту (II), образующуюся также, как показано ранее (Borsche, Diacon, Liebig's Ann. Chem., 1937, 528, 39), при гидролизе I горячей щелочью, вероятно, вследствие бензильной перегруппировки I. Строение II как  $\alpha$ -оксикислоты подтверждается также получением  $\alpha$ -гликоля (III), т. пл. 149—150° (разл.), при восстановлении метилового эфира II (т. пл. 210°) с помощью  $\text{LiAlH}_4$ ; наличие в III  $\alpha$ -гликольной группировки доказано окислением его  $\text{HJO}_4$  с образованием циклопентанового производного (IV). Приведены данные ИК-спектров I, IV и УФ-спектра I.

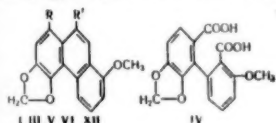
Л. Хейфиз

**8241. Природные вещества растительного происхождения, содержащие нитрогруппу. I. Строение ариолохиновой кислоты. Пайлер, Белоглаз, Симонович** (Pflanzliche Naturstoffe mit einer Nitrogruppe. I. Die Konstitution der Aristolochiasäure. Pailer M., Belohlav L., Simonitsch E.), Monatsh. Chem., 1956, 87, № 2, 249—268 (нем.)

Установлено, что ариолохиновая к-та (I), выделенная из растений сем. *Aristolochiaceae*, представляет собой 3,4-метилendioксис-8-метоксис-10-нитрофенантренкарбоновую I к-ту. Перегонка I с  $\text{Zn}$ -порошком приводит к фенантрону (II). При нагревании с  $\text{Cu}$ -порошком в хинoline I дикарбоксилируется в 3,4-метилendioксис-8-метоксис-10-нитрофенантрон (III), переходящий при окислении посредством щел.  $\text{H}_2\text{O}_2$  в дикарбоновую к-ту (IV). При каталитич. гидрировании I или ее метилового эфира поглощаются 3 моля  $\text{H}_2$  и образуется лактам (V), а каталитич. гидрирование III приводит к нестойкому амину (VI). При нагревании I или III с 80%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  отщепляется  $\text{CH}_2\text{O}$ , что указывает на наличие в I и III метилendioксигруппы. Расщепление метилendioксигруппы в III удается осуществить при нагревании III с  $\text{HCl}$  в запаянной ампуле в присутствии резорцина (для связывания  $\text{CH}_2\text{O}$ ). Образующийся при этом лак-



тон 3,2',3'-триокс-2-дифенилкарбоновой к-ты (VII) переведен в диметилловый эфир, окисление которого посредством  $\text{KMnO}_4$  при pH 8 приводит к о-метоксифталевой к-те (VIII). Строение VII подтверждается его встречным синтезом из 1,5,6-триметоксифантренкарбоновой-10 к-ты (IX), дающей при окислении с  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_7$  1,5,6-триметоксифантренхинон-9,10 (X). Дальнейшее окисление X посредством щел.  $\text{H}_2\text{O}_2$  приводит к 5,6,3'-триметокси-2,2'-дифенилкарбоновой к-те (XI), превращающейся в VII при нагревании с HCl. Измельченные и обезжиренные корни *Aristolochia clematitis* экстрагируют спиртом, экстракт упаривают в вакууме, остаток обрабатывают р-ром  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и эфиром, водн. слой подкисляют, выделившуюся неочищ. I кипятят с небольшим кол-вом спирта и экстрагируют несколько раз разб. р-ром  $\text{HNO}_3$ . Из второй и следующих щел. вытяжек при подкислении выпадает I, т. пл. 281—286° (разл.); из диметилформамида-сп., 1:6; метилловый эфир I ( $\text{CH}_2\text{N}_2$  в диоксан-эф., 20°: 2 часа), т. пл. 281° (возгонка). Смесь 100 мг I, 16 мл хинолина и 100 мг Si-порошка кипятят 10 мин. и продукт р-нии хроматографируют (в  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , получают III, выход 96%, т. пл. 212° (из хлф.- $\text{CH}_3\text{OH}$  и возгонка). Гидрирование I или метилового эфира I в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  с  $\text{PtO}_2$  приводит к V, т. пл. 319° (из хлф.- $\text{CH}_3\text{OH}$  или лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и возгонка). При гидрировании III в спирте с  $\text{Pd/C}$  получают VI, т. пл. 170° (возгонка). 90 мг III, 0,1 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и 0,2 г Zn-пыли в 5 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  нагревают до обезживания смеси, декантируют, добавляют воду и отфильтровывают ацетильное производное VI (XII), т. пл. 274° (из сп. и возгонка). XII получают также ацетилированием VI с  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Смесь 20 мг I с избытком Zn-пыли нагревают в токе  $\text{H}_2$  в стеклянной трубке до красного каления. Продукт из 20 опытов извлекают эфиром, перегоняют при 100 мм и хроматографируют (на окиси алюминия) фракции, кипящей при 150°, выделяют II.



I R = COOH, R' = NO<sub>2</sub>;  
III R = H, R' = NO<sub>2</sub>;  
V R + R' = CONH—;  
VI R = H, R' = NH<sub>2</sub>;  
XII—RH, R' = NHCOCH<sub>3</sub>.

К р-ру 580 мг III в 50 мл тетрагидрофурана добавляют 25 мл 33%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$  и затем избыток 20%-ного NaOH. В течение 6 час. к кипящей смеси добавляют еще 450 мл пергидроля и продолжают кипячение с одновременной отгонкой тетрагидрофурана, остаток обрабатывают эфиром, водн. р-р подкисляют, экстрагируют эфиром, из эфирного экстракта выделяют IV, выход 300 мг, т. пл. 243° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -хлф. и возгонка); диметилловый эфир IV ( $\text{CH}_2\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), т. пл. 114°. Смесь 1 ч. IV, 4 ч. резорцина и 100 ч. конц. HCl нагревают в запаянной ампуле 3 часа при 130°, упаривают в вакууме и разгонкой остатка в высоком вакууме получают VII, выход 65%, т. пл. 204° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$  и возгонка); диметилловый эфир VII ( $\text{CH}_2\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ -эф.), т. пл. 198°. К р-ру 14 мг VII в 10 мл 1 н. NaOH добавляют HCl до pH 8 и затем при 25° разб. р-р избытка  $\text{KMnO}_4$ . После обработки и возгонки продукта р-нии выделяют ангидрид VIII, т. пл. 160° (из эф.). К 1 г IX в 30 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  добавляют при 100° горячий р-р 2 г  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_7$  в 1 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$  и 2 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , нагревают 30 мин. при 100° и после обычной обработки получают X, выход 60%, т. пл. 167° (из  $\text{C}_6\text{H}_6$ -п-тер. эф. и возгонка). К р-ру 600 мг X в 25 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  добавляют 1,5 мл 10%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$  и 2 мл 20%-ного NaOH, смесь нагревают до исчезновения желтой окраски, добавляют воду, отгоняют  $\text{CH}_3\text{OH}$  в вакууме и экстрагируют эфиром. При подкислении эфирного экстракта выпадает XI, т. пл. 261° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$  и возгон-

ка). 200 мг XI и 75 мл конц. HCl нагревают в запаянной ампуле 3 часа при 130°, смесь упаривают в вакууме и возгонкой остатка в высоком вакууме при 160—170° получают VII, выход 120 мг. Приведены кривые УФ-спектров III и XII и ИК-спектров I, III и XII. Л. Бергельсон 8242. Строение и реакции госсипола. III. Алифатические аминопроизводные госсипола. Шерли, Шихан (The structure and reactions of gossypol. III. Aliphatic anil derivatives of gossypol. Shirley David A., Sheehan William C.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 2, 251—252 (англ.)

Нагреванием 0,001 моля госсипола (I) с 0,002 моля  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$  в *iso*- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (II) (кипение 1 мин., затем 12 час., 5°) получают дидодециламиногоссипол (III), выход 95%, т. пл. 170—171° (из II). Из комплекса I с  $\text{CH}_3\text{COOH}$  выход III 58%. Аналогично синтезируются другие стойкие аминопроизводные ( $=\text{NR}$ ) I (приведены R, выход в %, т. пл. в °C):  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ —, 72, 251—255 (разл.); из этилацетата;  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4$ —, 69, 218—221 (разл.; из бэл.);  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6$ —, 64, 164,5—165,6 (из бэл.);  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$ —, 75, 126,5—127 (из II);  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}$ , 50, 116—116,5 (из бэл.);  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}$ —, 60, 112,5—113 (из сп.);  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ —(IV), 72, 241,5 (разл.; из хлф. + бэл.). Приведены кривые УФ-спектров III и дианлино-I. Спектры III и IV почти идентичны. Сообщение II. см. РЖХим, 1956, 50935. Г. Челпанова 8243.

Некоторые новые реакции и производные койевой кислоты. Беллик, Первее (Some new reactions and derivatives of kojic acid. Beélik Andrew, Purves C. B.), Canad. J. Chem., 1955, 33, № 8, 1361—1374 (англ.)

Исследовалось действие оснований в мягких условиях на койевую к-ту (5-окс-2-оксиметил-γ-пирон) (I). Установлено, что I не размыкается под действием 1,2 н. NaOH при 25° с образованием диенола. При действии  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  на р-р I в NaOH образуется 5-окс-2-метоксиметил-γ-пирон (II), при метилировании которого  $\text{CH}_2\text{N}_2$ (III) получают известный 5-метокси-2-метоксиметил-γ-пирон (IV). При бензоилировании р-ра I в избытке NaOH получают 5-бензоилокси-2-бензоилоксиметил-γ-пирон (V), а также продукт присоединения (VI) 1 моля  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  к V. При бензоилировании р-ра I с незначительным избытком щелочи получают VI и 5-бензоилокси-2-оксиметил-γ-пирон (VII); последний получают также из 5-бензоилокси-2-трифенилметоксиметил-γ-пирона (VIII). Найдено, что при действии  $\text{NH}_2\text{OH}$  на V, VIII, 5-бензоилокси-2-ацетоксиметил-γ-пирон (IX) и бензоат алломальтола (X) происходит легкое отщепление бензоильной группы в положении 5. Предполагается, что этот метод избирательного деацилирования применим и к другим эфирам енолов и фенолов, содержащим СО-группу рядом с эфирной. Бензоильную группу V в положении 2 удаляют при восстановлении Zn в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , причем образуется X. V не образует бензоилгидразона и 2,4-динитрофенилгидразона, а с  $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2\text{NHCONH}_2$  дает два изомерных в-ва  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_7$ , дисемкарбазоны разомкнутой формы V,  $\text{NH}_2\text{CONHN}=\text{CHCH}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)\text{COCNH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OCOC}_6\text{H}_5)=\text{NNHCONH}_2$  (XI). При омылении высокоплавного изомера XI разб. щелочью получают  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , при окислении  $\text{KMnO}_4$  бензоилгликолевую к-ту и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , а при кипячении с 10%-ной HCl получают в-во  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_5$ . Обработка высокоплавного изомера XI  $\text{HNO}_3$  приводит к образованию двух моносемкарбазонов  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_7$  (XII), из которых высокоплавный изомер (а) образуется только при избытке  $\text{HNO}_3$  и не образуется при действии  $\text{HNO}_3$  на низкоплавный изомер (б). При окислении β-изомера водн.  $\text{KMnO}_4$  выделяют лишь  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  и бензоилгликолевую к-ту. β-Изомер XI не изменяется при действии  $\text{NH}_2\text{NHCONH}_2 \cdot \text{HCl}$  или  $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2\text{OH}$ ; следовательно, ни одна из групп  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ — не связана с фенольным OH. Устойчивость

I по отношению к NaOH и расщепление V под действием  $\text{NH}_2\text{NHCONH}_2$  показывает, что для образования открытой формы I необходимо очень слабое основание или блокирование гидроксильной группы в положении 5. К р-ру 15 г I и 37,5 г KOH в 315 мл воды добавляют 47 г  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  за 3 часа при  $\sim 20^\circ$ , нагревают до  $37^\circ$ , выдерживают при  $30^\circ$ , упаривают при  $50^\circ$  в вакууме до объема 250 мл, экстрагируют  $\text{C}_6\text{H}_6$ , подкисляют водн. р-р до pH 2 50%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и экстрагируют  $\text{C}_6\text{H}_6$  (21 час). Р-ритель удаляют, добавляют лигроин, выделяют II, выход 11,2%, т. пл.  $75-76^\circ$  (из этилацетата). Остатки, выделенные из маточных р-ров, растворяют в  $\text{C}_6\text{H}_6$ , пропускают через  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и вымывают  $\text{C}_6\text{H}_6$ , получают Al-соль II, выход 4%, т. пл. 270—271 (разл., из сл.). Р-р 0,15 г этой соли в воде обрабатывают разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до pH 2, получают II, выход 63%. Растворяют 0,5 г II в 20 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  с 0,56 г III и оставляют на 12 час. при  $\sim 20^\circ$ , получают IV, выход 60,5%, т. пл.  $89-90^\circ$  (из бэл., гексана). Упаривают р-р 3 г I и 0,88 г NaOH в 15 мл воды при  $40^\circ$  в вакууме, получают тетрагидрат Na-соли I, который тернет воду при  $110^\circ$  (6 час.) или в вакууме над  $\text{P}_2\text{O}_5$  при  $25^\circ$  (18 час.), выход 53%. Ветряхивают безводн. Na-соль I (из 2 г I), 2,5 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  и 50 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  (26 час.,  $\sim 20^\circ$ ), добавляют 30 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  и кипятят, получают VII, выход 79,5%, т. пл.  $143-144^\circ$ . VIII, т. пл.  $213-214^\circ$  (из водн. диоксана), кипятят с 80%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , получают VII, выход 55%. К р-ру 5 г I и 7,3 г NaOH в 177 мл воды добавляют при  $\sim 20^\circ$  19,7 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  за 2,75 часа, фильтруют и к фильтрату добавляют 5,8 г NaOH в 50 мл воды и 19,7 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ , перемешивают и через 1 час фильтруют. Кристаллизацией осадков (из бэл., гексана) получают VII, выход 18%, и VI, выход 35,5%, т. пл.  $120-121^\circ$ , кристаллизуется из  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ , лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . При разбавлении водной р-рой VI в ацетоне, диоксане, спирте, этилацетате, абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$  и пиридине (XIII) выделяют V и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ . При бензоилировании XIII получают V, выход 70%, и VI, выход 10%. Р-р 0,3 г V и 0,12 г  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  в 4 мл XIII оставляют на 12 час. при  $\sim 20^\circ$ , добавляют 20 мл воды, получают 5-окси-2-бензоилокси-γ-пирон (XIV), выход 90%, т. пл.  $180-181^\circ$  (из сл.). При кипячении V с 3 экв  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  и XIII в 95%-ном спирте 30 мин. получают XIV с выходом 83%, а при замене XIII  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в 80%-ном спирте выход XIV составляет 74%. При действии  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  в XIII на XIV при  $0^\circ$  получают V, выход 89%. К р-ру 0,5 г III в 18 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  добавляют 1 г XIV, через 6 час. получают 5-метокси-2-бензоилокси-γ-пирон, выход 49%, т. пл.  $110-111^\circ$  (из бэл.-лигр.). К 2,8 г VII в 24 мл безводн. XIII добавляют 4,1 г  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , оставляют на 12 час., разлагают 200 мл воды, получают IX, выход 93%, т. пл.  $144^\circ$  (из бэл.). Р-р 0,96 г IX и 0,46 г  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  в 13 мл XIII оставляют на 12 час. ( $\sim 20^\circ$ ), выливают в воду, получают 2-ацетоксиметил-5-окси-γ-пирон, выход 83%, т. пл.  $134-135^\circ$  (из бэл.). При ацетилировании с  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (Hurd C. D., Sims R. J., J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 2440) получают 5-ацетокси-2-ацетоксиметил-γ-пирон. В результате обработки VIII 8,4 экв  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  получают 5-окси-2-трифенилметоксиметил-γ-пирон, выход 66%, т. пл.  $180-182^\circ$  (из бэл.-лигр., диоксан-вода). К р-ру 5 г V в 125 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  добавляют 30 г Zn-пыли и за 5 мин. 8 капель конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , смесь нагревают 4 час при  $100^\circ$ , получают X, выход 45%, т. пл.  $126-127^\circ$  (из изопропилового эф.), и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ . Р-р 2,4 г X и 0,95 г  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  в 25 мл XIII оставляют при  $\sim 20^\circ$  на 11 час., а затем упаривают в вакууме, получают алломальтол (XV), выход 71%, т. пл.  $150-151^\circ$  (из изопропилового эф. и этилацетата), при бензоилировании XV действием  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  в XIII получают X. Смесь 14 г V, 14 г  $\text{NH}_2\text{NHCONH}_2\cdot\text{HCl}$ , 14 мл XIII, 40 мл воды и 350 мл спирта кипятят 50 мин. и оставляют на 6 дней, получают высокоплавкий изо-

мер XI, выход 41,5%, т. пл.  $215^\circ$  (разл.; из лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , воды). Аналогичную конденсацию проводят с 5 г V, 3,2 г  $\text{NH}_2\text{NHCONH}_2$ , 5 мл XIII и 10 мл воды в 60 мл спирта, р-р упаривают при  $100^\circ$ , разбавляют водой, выделившуюся смесь двух изомеров XI обрабатывают кипящим этилацетатом, получают высокоплавкий изомер, выход 24%, и низкоплавкий изомер, выход 6%, т. пл.  $172-172,5^\circ$  (разл.; из сл.- $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Суспензию 1,5 г высокоплавкого XI в 25 мл 10%-ной HCl кипятят 3,5 часа и фильтруют. Из фильтрата получают  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , выход 41%, из осадка получают в-во  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_5$ , т. пл.  $244^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -сп.-бэл., диоксана-воды и ацетона), выход 9%. Смесь 5,61 г XI, 10 г  $\text{KMnO}_4$ , 4 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 370 мл воды нагревают 30 мин. при  $90^\circ$ , получают  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , выход 27%, и бензоилгликолевую к-ту, выход 11,5%. К 3,05 г XI в 70 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  добавляют за 6 час. при  $\sim 20^\circ$  конц. водн. р-р 10,8 г  $\text{NaNO}_2$ , перемешивают 1 час, оставляют на 12 час., фильтруют и разбавляют водой, из осадка выделяют α-изомер XII, выход 9%, т. пл.  $215^\circ$  (из ацетона  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). При повторении р-ции с 7,2 г  $\text{NaNO}_2$  и 60 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  получают β-изомер XII, выход 69%, т. пл.  $178-179^\circ$  (из бэл.- $\text{CH}_3\text{OH}$ , лигр.), не реагирует с водой.  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при  $\sim 20^\circ$ . Нагревают 0,6 г β-изомера XII с 1,1 г  $\text{KMnO}_4$  и 40 мл воды при  $100^\circ$  (1,75 часа), получают бензоилгликолевую к-ту, выход 19,5%, и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ . Н. Швецов

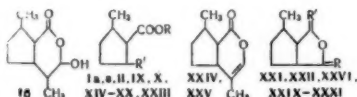
**8244. Получение и перегруппировка аллилового эфира койевой кислоты.** Мак-Ламор, Гелблум, Бавли (The preparation and rearrangement of allyl kojate. McLamore W. M., Gelblum E., Bawley A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 12, 2816—2818 (англ.)

Синтезировав аллиловый эфир койевой к-ты (I), перегруппировывающийся при  $180-200^\circ/0,1$  мм в 6-аллилоксую к-ту (II) (т. пл.  $124,2-125,2^\circ$  (из  $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ )). Обработкой I р-ром HCl (газа) в спирте или в  $\text{C}_6\text{H}_6$  получен хлоридрат I (т. пл.  $123-124^\circ$ ), из которого I может быть регенерирован действием  $\text{NaHCO}_3$ , перекристаллизацией или нагреванием. Образующийся аналогично хлоридрат II при соответствующей обработке не регенерирует II, а переходит в 6-пропенилкую к-ту (III), изомерную II. Строение III подтверждено сравнением УФ-спектров II и III, а также гидрированием II и III до 6-пропилкойевой к-ты (IV) (т. пл.  $101-101,5^\circ$ ). Ацетилирование II и III приводит к образованию диацетата III (т. пл.  $114-115^\circ$  (из сл. ацетона)), который гидролизует до III в таких условиях, при которых II не переходит в III. Действием  $\text{NH}_3$  I превращают в 2-оксиметил-5-аллилокси-пирон-4 (V), выделенный в виде хлоридрата. II при действии  $\text{NH}_3$  не образует V. Из полученных данных следует, что соединения, описанные ранее (Charles и др., J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 2440), как I и II, в действительности являются II и IV соответственно. К суспензии из 200 г койевой к-ты в 1600 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  прибавляют р-р  $\text{CH}_3\text{ONa}$  (из 32,2 г Na в 800 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) и кипятят с 170 г аллилбромидом 2,5 часа, через 12 час. отгоняют  $\text{CH}_3\text{OH}$ , растворяют остаток в  $\text{CHCl}_3$ , извлекают р-ром  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и, отгнав  $\text{CHCl}_3$ , получают I, выход 47%, т. пл.  $67-68^\circ$  (из ацетона-петр. эф.). В р-р 4 г II в 200 мл спирта пропускают HCl (газ) при  $60^\circ$  в течение 1 часа, спирт отгоняют и получают III, выход 3,15 г, т. пл.  $163,5-164^\circ$  (из ацетона). Из 1,14 г III обработкой насыщ. р-ром HCl в  $\text{CH}_3\text{OH}$  получают хлоридрат III, выход 0,83 г, т. пл.  $158-159,5^\circ$ . Нагревают р-р 4 г I в 20 мл конц. р-ра  $\text{NH}_4\text{OH}$   $100^\circ$  2 часа в атмосфере  $\text{N}_2$ ; упариванием в вакууме и обработкой насыщ. р-ром HCl в  $\text{CH}_3\text{OH}$  получают хлоридрат V, выход 2,5 г, т. пл.  $178-179,5^\circ$  (из  $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ); пикрат V, т. пл.  $173-175^\circ$ .

Т. Краснова

8245. Составные части летучего масла кошачьей мяты. III. Структура непеталевой кислоты и родственных соединений. Мак-Элвейн, Эйзенбраун (The constituents of the volatile oil of catnip. III. The structure of nepetalic acid and related compounds. McElvain S. M., Eisenbraun E. J., J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 6, 1599—1605 (англ.).

Установлена структура непеталевой к-ты (I), выделенной из щел. экстракта летучего масла кошачьей мяты. I, т. пл. 73—75°,  $[\alpha]^{20}_D + 39,8^\circ$  (с 1,0; в сп.), +47,6° (с 1,0; в хлф.),  $[\alpha]^{25}_D + 50^\circ$  (с 5,66; в хлф.), существует в состоянии таутомерного равновесия трех форм (Ia, Ib и Ic); определено взаимное расположение трех заместителей в циклопентановом цикле I. ИК-спектр I доказывает структуру оксилактона Ib (линии 3,04 и 5,85  $\mu$ ). При окислении I  $H_2O_2$  реагирует форма Ib и образуется непетановая к-та (II), при нагревании которой с  $PbO_2$  образуется 3-метилдихлорпентилметилкетон (III), УФ-спектр которого близок к спектру 1-ацетилдихлорпентена. При окислении III получают (+)- $\alpha$ -метилглутаровую к-ту (IV), т. пл. 81—82°,  $[\alpha]^{25}_D + 18^\circ$  (с 6,87; хлф.).



Ia, XI R = H, R' =  $CH(CH_3)CHO$ ; Ib R = H, R' =  $C(CH_3)=CHOH$ ; II R = H, R' =  $COCH_3$ ; IX, X, XIV, XXVII R = H, R' =  $CH(CH_3)COOH$ ; XV R =  $CH_3$ , R' =  $CH(CH_3)CHO$ ; XVI R =  $CH_3$ , R' =  $CH(CH_3)COOH$ ; XVII R =  $CH_3$ , R' =  $CH(CH_3)COOCH_3$ ; XIX R = H, R' =  $CH_2OH$ ; XX, XXXI R = H, R' =  $COOH$ ; XXII R =  $CH_3$ , R' = O; XXIII R = O; XXVI R = H +  $CH_3$ , R' = O; XXIX, XXX R = H +  $CH_3$ , R' =  $C_2H_5$  +  $C_2H_5$ ; XXXI R = O, R' =  $C_2H_5$  +  $C_2H_5$ .

Гидрирование III приводит к 3-метилдихлорпентилметилкетону (V), при окислении которого  $C_6H_5CO_3H$  получается 3-метилдихлорпентилметилкетон (VI). Последний омыляют и окисляют в 3-метилдихлорпентанон (VII), который выделяют в виде (+)-2,5-дихлорпентен-3-метилдихлорпентанона (VIII). Из кислотных остатков после выделения II при окислении I выделяют две эпимерные непеталиновые к-ты с т. пл. 85°,  $[\alpha]^{25}_D + 30,2^\circ$  (с 2,44; хлф.) (IX) и с т. пл. 117°,  $[\alpha]^{25}_D + 16,2^\circ$  (с 1,25; хлф.) (X). Эти в-ва были так же выделены из кислотной фракции масла, где они образуются за счет окисления воздуха I и ее изомера (XI). При нагревании IX и X с  $CH_3COCl$  получают ангидриды (XII) и (XIII), гидролиз которых приводит к индивидуальным исходным к-там. В ИК-спектрах XII и XIII двойные линии 5,57 и 5,67  $\mu$ , характерные для глутаровых ангидридов. При нагревании IX до 180—250° образуется смесь ангидридов, гидролиз которой приводит к IX, X и изомерной к-те с т. пл. 115° (XIV); аналогичная обработка X также дает смесь ангидридов, гидролиз которой приводит к смеси IX и X. При окислении метилового эфира I (XV) воздухом получают монометилэфир IX (XVI), т. кип. 125—127°/0,18 мм,  $n^{25}_D$  1,4618,  $[\alpha]^{27}_D - 36,1^\circ$  (с 2,26; хлф.). Эпимеризация последнего действием  $CH_3ONa$  в  $CH_3OH$  и омыление приводят к IX и XIV, которые являются эпимерами по  $C_{(2)}$ . Обработка IX или XVI диазотетраоном приводит к диметилловому эфиру IX (XVII). При эпимеризации и омылении последнего получают смесь XIV с четвертой непеталиновой к-той с т. пл. 111° (XVIII). Превращение IX в X, XIV и XVIII доказывает транс-ориентацию заместителей в положениях 1 и 3. Транс-положение заместителей в положениях 2 и 3 I и II доказывается тем, что полученная при гидроировании последней транс-непеталовая к-та

(XIX) не образует лактона. Непетовая к-та (XX), образующаяся при действии NaOH на II (J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 1558) имеет то же расположение заместителей, что и II, а ее ангидрид (XXI) должен иметь *цис*-сочленение двух пятичленных циклов. При обработке II  $(CH_3CO)_2O$  получают непетанолактон (XXII), озомирование последнего приводит к XXI. Гидролиз XXI приводит к *цис*-непетовой к-те (XXIII), которая превращается в XXI при нагревании до 150°, тогда как XX не превращается в XXI до т-ры 250°. При пиролизе I происходит частичная эпимеризация и получаются два стереоизомерные непеталактоны, один из которых (XXIV) дает при окислении II, а другой является *цис*-непеталактоном (XXV), который при действии щел. р-ра  $H_2O_2$  превращается в *цис*-непеталактон (XXVI). XXVI представляет собой смесь эпимеров, при действии на которую  $C_6H_5MgBr$  получаются два изомерные  $\alpha$ -(2-(1-оксипентил)-5-метилдихлорпентил)-бензгидрола (XXVII) и (XXVIII), которые при дегидратации дают 2,2-дифенил-4,8-диметил-3-оксабицикло-(3,3,0)-октаны (XXIX) и (XXX). Окисление последних приводит к одному и тому же 2,2-дифенил-4-оксо-8-метил-3-оксабицикло-(3,3,0)-октану (XXXI). Окисление XXVI приводит к IV. В атмосфере  $N_2$  к 15 г  $PbO_2$  добавляют 2,85 г II сначала при  $\sim 20^\circ$ , а затем при 132—150°, получают III, выход 34%, т. кип. 63°/10 мм,  $n^{25}_D$  1,4714,  $[\alpha]^{25}_D - 177,5^\circ$  (с 0,922; хлф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 179—180° (из сп.),  $[\alpha]^{27}_D - 64,6^\circ$  (с 0,176; хлф.); семикарбазон, т. пл. 195—197° (из сп.),  $[\alpha]^{27}_D - 150,1^\circ$  (с 0,359; хлф.). Гидрируют 1,77 г III при 2,7 ат над 0,2 г 10%-ного Pd /  $SnCl_4$ , получают V, т. кип. 53°/10 мм,  $[\alpha]^{25}_D + 8,05^\circ$  (с 5,06; хлф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 98—99° (из сп.). Обрабатывают 1,22 г V 27 мл  $C_6H_5CO_3H$  во влажном  $CHCl_3$  в темноте при  $\sim 20^\circ$  10 дней, полученный VI омыляют нагреванием с 25 мл 10%-ного NaOH и 10 мл  $CH_3OH$  (2 часа), 3-метилдихлорпентанол окисляют 8 н.  $C_6O_3$  ацетатом, выделяют VII и, добавив I г  $C_6H_5CHO$ , 10 мл 10%-ного NaOH и 8 мл спирта, получают VIII, выход 42%, считая на III, т. пл. 152—154° (из сп.),  $[\alpha]^{27}_D + 51,5^\circ$  (с 1,733; хлф.). Хроматографированием бензольного р-ра кислотной фракции масла на колонке из Florex (XS 20, 60 меш.) выделяют ангидрид I, т. пл. 140°. Обрабатывают 640 мг кислотной фракции р-ром  $Ba(OH)_2$  на Ва-соли выделяют 97 мг IX. При действии на I  $CH_3N_2$  получают XV; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 109—110° (из водн.  $CH_3OH$ ),  $[\alpha]^{27}_D + 30,2^\circ$  (с 0,57; хлф.). При обработке XVI  $CH_3N_2$  получают XVII, выход 91,8%, считая на I, т. кип. 89°/0,9 мм,  $n^{25}_D$  1,4492,  $[\alpha]^{25}_D - 56,5^\circ$  (с 2,74; хлф.),  $[\alpha]^{25}_D - 58,9^\circ$  (с 2,39; хлф.). Р-р 632 мг X в эфире обрабатывают  $CH_3N_2$ , получают диметилловый эфир X, т. кип. 44°/0,05 мм,  $n^{25}_D$  1,4492,  $[\alpha]^{25}_D + 25,1^\circ$  (с 2,02; хлф.); ИК-спектр отличается от спектра XVII в области 7—15  $\mu$ . Кипятят 4,017 г IX в 50 мл  $CH_3COCl$  45 мин., получают XII, т. кип. 121—122°/1 мм,  $[\alpha]^{26}_D + 48,4^\circ$  (с 4,34; хлф.),  $n^{25}_D$  1,4772. Из 190 мг X и 15 мг  $CH_3COCl$  аналогично получают XIII, т. кип. 65°/0,2 мм. В ИК-спектре нет линий карбоксила в области 3—3,4 и 5,85  $\mu$ . Нагревают 132 мг XIII с 5 мл воды при 80° 24 часа, получают X. Нагревают 4,017 г IX при 250° 30 мин., получают смесь ангидридов, выход 70,2%, т. кип. 121—123°/1 мм, ИК-спектр отличается от спектров XII и XIII в области 7—15  $\mu$ . При омылении 1,835 г этой смеси получают IX — 58,5%, X и XIV — 30,6%. XIV —  $[\alpha]^{27}_D + 19,1^\circ$  (с 2,50; хлф.). Нагревают 444 мг X 1 час при 250°, 1 ат и отгоняют при 100°/0,1 мм, при гидролизе полученных ангидридов получают IX, выход 35%. Нагревают 0,977 г XII при 250° 45 мин. и перегоняют при 104°/0,18 мм. При гидролизе полученной смеси получают IX — 60% и X — 8%. Кипятят 1,031 г XVI с 2 экв  $CH_3ONa$  в 25 мл  $CH_3OH$  10,5 часа, затем омыляют 5 г  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  в 50 мл



воды, получают 56,8% Ва-соли IX, из маточного р-ра выделяют XIV, выход 38,6%. Кипятят 1,81 г XVII с 6 г  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в 55 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , после омыления получают: IX—7,8%, XIV—10,9%, XVIII—12,6% (из эф.-птр. эф.). ИК-спектры IX, X, XIV, XVIII различаются при 7—15  $\mu$ . Нагревают 3 г II в 4,2 г  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  при 155° 3 часа, получают XXII, выход 51%, т. кип. 52—54°/0,05 мм,  $n_D^{25}$  1,4790—1,4799. Р-р 2,5 г XXII в 45 мл этилацетата озонируют 1 молем  $\text{O}_3$  и встряхивают 12 час. с водой, получают  $\text{HCOOH}$ —50%,  $\text{HCOH}$ —3,6% и XXI, выход 42,4%, т. кип. 94—100°/0,1 мм,  $n_D^{25}$  1,4712—1,4721,  $[\alpha]_D^{25}$  +25,3°. При озонировании в р-ре пентана и разложении озонида скелетным Ni-катализатором выделяют XXI—56%. Нагревают 1,32 г XX с 17 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  2,5 часа, отгоняют XXI при 60°/0,1 мм. Растворяют 1,9 г XXI в 12 мл 10%-ного NaOH, получают XXIII, выход 0,4 г, т. пл. 125—126° (из эф.-птр. эф.), после очистки через Ва-соль т. пл. 131—132°,  $[\alpha]_D^{25}$  +69,1°. Кипятят 560 мг XXI с 15 мл воды, получают XXIII—68%. К р-ру 16,5 г XXV в 180 мл 10%-ного NaOH при 40—60° добавляют 75 мл 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$  и оставляют на 3 часа, получают XXVI (выход 20—25%, т. кип. 74—75°/0,2 мм,  $n_D^{25}$  1,4632,  $d_4^{25}$  1,0327,  $[\alpha]_D^{25}$ —8,4°, в ИК-спектре линии карбонила  $\gamma$ -лактона (5,7  $\mu$ ), IX и II, (выход 30—40%; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 174—175°,  $[\alpha]_D^{25}$ —145° (с 0,58; хлф.)). При кипячении II в  $\text{CH}_3\text{OH}$  с 2,4-динитрофенилгидразином и конц. HCl получают 2,4-динитрофенилгидразон метилового эфира II, т. пл. 105,4—105,6°,  $[\alpha]_D^{25}$ —165° (с 0,57; хлф.). Гидрируют 3,4 г II в 50 мл безводн. эфира над 0,3 г  $\text{PtO}_2$  при 2,6 ат 85 мин., получают XIX, выход 3,5 г, т. пл. 104,5—106°. К р-ру 0,183 моля  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  по каплям добавляют р-р 0,08 моля XXVI в эфире, кипятят 3 часа и разлагают 0,4 моля разб. HCl, получают XXVII, выход 8%, т. пл. 141—143° (из водн. сп.), и XXVIII, выход 13%, т. пл. 156—157,5° (из водн. сп.). Кипятят 310 мг XXVIII с 20 мг  $n$ -толуол-сульфокислоты в 50 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , получают XXIX, выход 81%, т. пл. 69,8—71,9° (возгонка при 65°/0,1 мм). Из XXVIII аналогично получают XXX, выход 88%, т. пл. 88,5—89,5°. В ИК-спектрах нет линий гидроксильной. Перемешивают р-р 300 мг XXIX в 50 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 333 мг  $\text{CrO}_3$  при 55° 7 час. Продукт р-ни хроматографируют на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и вымывают  $\text{C}_6\text{H}_6$  и эфиром, получают XXXI, выход 94 мг, т. пл. 213—214°, в ИК-спектре линии 5,7  $\mu$  (в хлф.), и XXIX—135 мг. Аналогично из XXX получают XXXI, выход 64%. К р-ру 8,12 г XXVI в 400 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  добавляют 10,3 г  $\text{CrO}_3$  в 15 мл воды и нагревают 12 час. при 55°, получают IV, выход 39%; возвращается XXVI—54,3%. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 16609.

Н. Швецов

**8246. Синтез *dl*-сезамина и *dl*-азаринина. Бероза, Шехтер** (The synthesis of *dl*-sesamin and *dl*-azarinin. Beroza Morton, Schechter Milton S.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 6, 1242—1247 (англ.)

Синтезированы *dl*-сезамин (I) и *dl*-азаринин (II) из диэтилового эфира  $\alpha\alpha'$ -дипириронолляртарной к-ты (III), полученного по Брухгаузену и Герхарду (Chem. Ber., 1939, 72, 830). Изомеры III — масло (IIIa) и кристаллы (IIIb) при восстановлении избытком  $\text{LiAlH}_4$  в атмосфере  $\text{N}_2$  дают изомерные 1,4-бис-(3,4-метилendioкси-фенил)-2,3-бис-(оксиметил)-бутандиолы-1,4 (соответственно IV и V); циклизацией кипячением с 1%-ным спирт. р-ром HCl (45 мин.) получают: из IV (—2 $\text{H}_2\text{O}$ ) I и частично II, из V (—1  $\text{H}_2\text{O}$ ), по-видимому, монотетрагидрофурановое соединение  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_7$  (VI); выход IV (из IIIa) 10%, т. пл. 180—181° (из пиридина + эф. и  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); маточные р-ры содержат, по-видимому, полимерные модификации IV, т. пл. 199—200° и

189—190°. Ацетат IV — масло I (из IV), выход 71%, т. пл. 125—126° (из сп.); из маточного р-ра хроматографированием на  $\text{SiO}_2$  выделено 4% I и немного II. При кипячении (12 час.) с 2 н. спирт. р-ром HCl I частично превращается в II; V (из IIIb), выход 42%, т. пл. 180—181° (из сп. + эф.), ацетат V 42%, т. пл. 147—147,5° (из эф. + птр. эф.). VI (из V), выход 50%, т. пл. 119,5—120° (из бзл.). Ацетат и бензоат VI не кристаллизуются. Из двух изомеров III — жидкий (IIIa), вероятно, является рацематом, а твердый (IIIb) мезоформой.

Н. Матвеев

**8247. Новые флавоны из *Pongamia pinnata* (L.) Merr. II. Синтез соединений «С» и «D». Раванарам, Рамачандра-Роу** (New flavones from *Pongamia pinnata* (L.) Merr. II. The synthesis of compounds «C» and «D». Ravanaram S. K., Ramachandra Row L.), Austral. J. Chem., 1956, 9, №1, 132—136 (англ.)

Синтезированы: 5-метокси-3',4'-метилendioксифурано-(3',2',6,7)-флавоны — «гаматин» (I), 5-метоксифурано-(3',2',6,7)-флавоны — «пиннатин» (II), 5-метокси-3',4'-метилendioксифурано-(2',3',7,8)-флавоны (III) и 5-метоксифурано-(2',3',7,8)-флавоны (IV). Показано, что I идентичен описанному ранее в-ву «С», а II — в-ву «D» из *P. pinnata* (см. сообщение I. Ramachandra Row, Austral. J. Sci. Res., 1952, A5, 754). I и II являются производными флороглюцина и линейными изомерами ангуляриных производных резорцина соответственно понгапина и каранина. 5-ацетил-4-окси-6-метоксикумарон (V) бензоилирует  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  в пиридине, выход бензоата  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_5$  (VI) 82%, т. пл. 120—121° (из бзл.). При действии 4 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  + 0,8 г KOH (40°, 1 час) V (1 г) изомеризуется (ср. РЖХим, 1955, 5604) в дикетон (VII), выход 0,55 г, т. пл. 130—131° (из бзл.-птр. эф.). 0,45 г VII кипятят 3 мин. с 15 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + несколько капель конц. HCl, выход IV 0,2 г, т. пл. 180—181° (из бзл., птр. эф.). Аналогично из V и пиперонил-хлорида получают пиперонилпроизводное, т. пл. 117—118° (из ацетона + птр. эф.), затем дикетон  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_7$ , т. пл. 151—152° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) и из него III, т. пл. 263—264° (из лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Виснагинин (VIII) превращен в бензоат, т. пл. 105—106° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), затем в дикетон, т. пл. 109—111° (из бзл. + птр. эф.) и далее в II, т. пл. 181—182° (из сп.). Из 0,2 г VIII и 0,26 г пиперонилхлорида получено пиперонилпроизводное VIII, выход 0,12 г, т. пл. 150—151° (из сп.), затем дикетон, т. пл. 121—123° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), и I, т. пл. 233—234° (из сп.). Приведены кривые и данные УФ-спектров I и II. Положение фуранового кольца (ангулярное или линейное) не отражается на УФ-спектре.

Г. Челпанова

**8248. Выделение кристаллического лейкоантоцианидина из *Acacia mollissima*. Кеплер** (The isolation from *Acacia mollissima* of a crystalline leucoanthocyanidin. Keppler H. N.), Chemistry and Industry, 1956, № 18, 380—381 (англ.)

Из ядровой древесины *A. mollissima* извлечением ацетоном с очисткой хроматографированием на «Solka Flok BW» выделен лейкоантоцианидин  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (I), т. разл. 127°,  $[\alpha]_D^{25}$  +12,6° (с 1;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). При действии  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  + пиридин I образует ацетат  $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_{11}$ ,  $(\text{CH}_3\text{CO}$ —43%). Метилированием I ( $\text{CH}_3\text{N}_2$ ) получен метиловый эфир  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_6$  ( $\text{CH}_3\text{O}$ —27%), т. пл. 129—130° (т. разматка. 77—78°), содержащий  $\alpha$ -гликольную группировку (легко окисляется  $\text{HNO}_3$  с поглощением 2 экв O на 1 моль). При нагревании I с 10%-ной HCl, по-видимому, образуется пеларгонидин. Катехины и сахара не обнаружены. Вероятно, I является триоксифлавоноидом-3,4 с положением OH-групп 5,3',4' или 7,3',4', или 7,8,4'. Приведены данные УФ-спектра I. А. Лютеберг

**8249. О механизме действия кодегидраза. Сообщение II. Структура *o*-дегидропиридинов, замещенных в поло-**

жении **З. Санье, Пануз** (Sur le mécanisme de l'action des codéhydrases. II. Structure des *o*-dihydropyridines substituées en position 3 dans le noyau. Sanné Charles, Panouse Jacques J.), Bull. Soc. chim. biol. 1954, 36, № 2—3, 247—252 (франц.).

Обзор исследований, посвященных выяснению структуры дигидрокодегидраз (1-замещ. амида дигидропиридинового к-ты). Вопрос о том, являются ли эти соединения 1,2,4 или 1,6-дигидропроизводными, остается перешенным. Признано возможным, что в-во, выделенное при исследовании р-ции N-тетраацетилглюкозидодигидропиридина с  $\text{CH}_3\text{CHO}$  в виде пикрата, т. пл. 170°, является 4-этилпиридином; пикрат, т. пл. 168°.

Г. Курбский

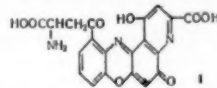
**8250. Об оммохромах. III. Синтез ксантомматина. Бутенандт, Шидт, Бикерт** (Über Ommochrome. III. Mitteilung. Synthese des Xanthommattins. Butenandt Adolf, Schiedt Ulrich, Biekert Ernst), Liebigs Ann. Chem., 1954, 588, № 2, 106—116 (нем.).

Изучены условия образования ксантомматина (I) — красителя, ранее изолированного из слизистых выделений *Vanessa urticae*, который содержит в качестве структурного элемента 3-окскинуренина (II). Модельным примером образования I является окисление 2-амино-3-оксацетифенона (III) с помощью  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в фосфатном буфере (рН 7.4) с образованием 3-амино-4,5-диацетилфеноксазона (IV). Показано, что выход IV снижается при уменьшении рН. IV аналогично I при гидрировании над Pd-чернью или при восстановлении с  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  или  $\text{H}_2\text{SO}_3$  переходит в краситель (внешне красный), который на воздухе окисляется до IV. Из полиграммы IV следует, что он восстанавливается в три ступени: 1) переход к гидрохинону, 2 и 3) последовательное восстановление двух  $\text{CH}_3\text{CO}$ -групп. Ацетилировать  $\text{NH}_2$ -группу в IV не удается. Аналогичное окисление II  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  с последующей обработкой  $\text{SO}_2$  приводит к продукту (V) идентичному природному гидроксантомматину, выход V не зависит от рН среды в пределах 6,5—7,5, но возрастает с 44 до 80% при применении 2 молей  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  вместо одного. При гидролизе IV в р-ре HCl в  $\text{CH}_3\text{OH}$  образуется 3-окси-4,5-диацетилфеноксазон (VI). Найдено, что I отличен (по УФ-спектру) от VI, а следовательно, определить структуру I на основании модельного синтеза III → VI нельзя. 5 г 2-нитро-3-оксацетифенона гидрируют в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  над скелетным Ni. После обработки HCl (газ) получают хлоргидрат III (VII), выход 93%, т. разл. 215° (высаживают эф. из сп.). К р-ру 0.08 моля VII в 3 л фосфатного буфера (рН 7.4) при 40° прибавляют по каплям р-р 0.16 моля  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  в 200 мл воды, выпадает IV, выход 80%, т. разл. 251° (из этилацетата),  $\lambda_{\text{макс}}$  (в сп.) 237,5, 430 мμ (ε 34 500, 25 700);  $\lambda_{\text{макс}}$  (в сп.-10 н. HCl, 1:4) 240, 470, 500 мμ (ε 34 800, 26 000, 23 000). При рН 3,7 эта р-ция практически не идет. 35 мг IV гидролизуют кипячением (12 мин.) с 25 мл смеси  $\text{CH}_3\text{OH}$ -10 н. HCl, выпадает VI, выход 34 мг, не плавится < 350°,  $\lambda_{\text{макс}}$  (сп.-10 н. HCl, 1:1) 237,5, 450 мμ (ε 25 600, 14 800). При проведении гидролиза в 50%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  образуется смесь 85,5% IV и 14,5% VI. 379 мг II окисляют аналогично VII с  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  без доступа воздуха. С помощью  $\text{H}_2\text{SO}_3$  высаживают V, выход 215 мг, не плавится < 350°. Приведены кривые УФ-спектров V и VI и ИК-спектра V.

Г. Сегаль

**8251. Об оммохромах. Сообщение IV. Строение ксантомматина. Бутенандт, Шидт, Бикерт, Кромарти** (Über Ommochrome. IV. Mitteilung. Konstitution des Xanthommattins. Butenandt Adolf, von Schiedt Ulrich, Biekert Ernst, Cromartie R. Jan T.), Liebigs Ann. Chem., 1954, 590, № 1, 75—90 (нем.).

Доказано строение ксантомматина (I), выделенного из секрета *Vanessa urticae* и глаз *Calliphora erythrocephala*. При окислении 3-окскинуренина (II) избытком  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  образуется I и 1 моль  $\text{NH}_3$ ; действием  $\text{SO}_2$  I переводится в гидроксантомматин (III). Конденсацией 2-оксинафтохинона-1,4 (IV) с 2-амино-3-оксацетифеноном (V) или 3-оксантраминовой к-той (VI) синтезированы модельные в-ва 3,4-бенз-5-ацетилфеноксазон-2 (VII) и 5-карбокси-3,4-бензфеноксазон-2, выделенный в виде его метилового эфира (VIII). УФ-спектры I, VII, VIII и 3,4-бензфеноксазона-2 (Kehrmann, Barche, Chem. Ber., 1900, 33, 3067) близки и содержат



полосы 365—370 мμ. Конденсацией 1,4-диметокси-2-аминобензола (IX) с диэтиловым эфиром щавелевоуксусной к-ты (X) получен этиловый эфир 4-окси-5,8-диметоксисхинолинкарбоновой-2 к-ты (XI), переведенный в 4,5,8-триоксисхинолинкарбоновую-2 к-ту (XII). Окислением ее этилового эфира (XIII) получен этиловый эфир 4-оксисхинолинкарбоновой-5,8-карбоновой-2 к-ты (XIV). Аналогично приготовлена 4,6-диоксисхинолинкарбоновая-5,8-карбоновая-2 к-та (XV). Гидрирование 1,2,4-триметокси-5-нитробензола (XVI) привело к 1,2,4-триметокси-5-аминобензолу (XVII), который при конденсации с X дал этиловый эфир 4-окси-5,6,8-триметоксисхинолинкарбоновой-2 к-ты (XVIII). Омылением XVIII получена свободная окситриметоксисхинолинкарбоновая-2 к-та (XXI), окисленная  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  в XV. Взаимодействием II и XV синтезирован I, при этом происходит как дегидрирование II до I, так и конденсация с XV или продуктом ее восстановления XXI. При аналогичной р-ции II с IV вместо I образуется, вероятно, 3,4-бенз-5-(β-аспарагинил)-феноксазон (т. разл. выше 250°). При окислении II в фосфатном буфере (рН 7.4, 3 часа, 25°, атмосфера  $\text{N}_2$ ), 2, 3 или 4 молями  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  выход I (в виде III) соответственно 66,81 и 90%. Р-р 188 мг хлоргидрата V, 100 мг IV и 100 мг безводн.  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в 1,5 мл 80%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  кипятят (1 час), осаждают VII водой, хроматографируют в  $\text{C}_6\text{H}_6$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с вымыванием  $\text{C}_6\text{H}_6$ -этилацетатом (4:1), выход 18 мг, т. разл. 253—254° (из бэл.). Аналогично из 169 мг VI и 192 мг IV после обработки продукта  $\text{CH}_3\text{N}_2$  получают 20 мг VIII, т. пл. 207° (из бэл.). Смесь 3,4 г IX и 3,8 г X нагревают (1 час, 100°), продукт хроматографируют на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (из бэл.); шиффово основание (масло, выход 3 г) нагревают (240°, 5 мин.) в парафиновом масле, осаждают бензином 1,56 г XI, т. пл. 152—153° (из этилацетата). 1 г XI кипятят (5 час.) с 20 мл конц. HJ (к-ты) в токе  $\text{N}_2$ , выпавший йодидат растворяют в спирте, выделяется 550 мг XII, т. разл. 295° (из водн. сп.); XIII, т. пл. 255° (из этилацетата-бэл.). Р-р 47 мг XIII в 100 мл абс.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  встряхивают (3 часа) с 170 мг  $\text{Ag}_2\text{O}$ , выход XIV 30 мг, т. разл. 136° (из эф.). 7 г XVI гидрируют (20°) в 250 мл диоксиана над скелетным Ni, получают 5,5 г XVII, т. пл. 93—94° (из бэл.-бэл.). Смесь 11 г XVII и 10,5 мл X нагревают (100°, 1,5 часа) в токе  $\text{CO}_2$ , хроматографируют на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , продукт нагревают (240°, 20 мин.) аналогично XI, выход XVIII 10,5 г, т. пл. 133—134° (из бэл.). Омылением 0,46 г XVIII получают 0,42 г XIX, т. разл. 233° (из водн.). Р-ция 0,28 г XIX с  $\text{CH}_3\text{N}_2$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  приводит к 0,1 г XX, т. пл. 163° (из бэл.-бэл.). 9,6 г XVIII кипятят (1 час) в 100 мл конц. HBr, выпадает 8 г бромгидрата XXI; гидролизом водой получают аморфный XXI. Р-р 2,12 г бромгидрата XXI в 2,59 г  $\text{NaHCO}_3$  в 35 мл воды + 4,39 г  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  в 15 мл воды выделяют 1,7 г Na-соли XV, которая при подкислении переходит в XV,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_6\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , т. разл.

выше 165°. Из 0,2 г XXI и  $\text{CH}_3\text{N}_2$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  получено 50 мл XX и 53 мг в-ва неизвестного строения, т. пл. 153—154° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Из 150 мг XV в 30 мл 80%-ного спирта при действии  $\text{SO}_2$  образуется 40 мг XXI. 0,5 г XV кипятят в  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$  (газ), получают 0,42 г метилового эфира 4-окси-6-метоксииндолихинон-5,8-карбоновой-2 к-ты, т. разл. выше 220° (из диоксана). 150 мг II и 158 мг XV в 9 мл 80%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  нагревают в токе  $\text{N}_2$  (100°, 5,5 часа), осадок растворяют в фосфатном буфере (pH 7,5), и током  $\text{SO}_2$  выделяют 0,1 г III. Аналогично из 396 мг XV и 142 мг II получено 179 мг III. Приведены кривые УФ-спектров I, VII и VIII (в 10 н. HCl), данные УФ-спектров I, VII, VIII, а также замещ. феноказонов-2 (Ф): 3-амино-4,5-диметил-Ф, 3-окси-4,5-диметил-Ф, 3-амино-4,5-диэтил-Ф, 3-окси-4,5-диэтил-Ф и 3,4-бенз-Ф. Г. Сераль

8252. Синтез окситоцина. Питре (Sintesi dell'ossitocina. Pitre D.), Farmaco. Ed. scient., 1955, 10, № 4, 221—227 (итал.)

Краткий обзор работ Виньо по синтезу окситоцина.

Л. Я.

8253. Алкилирование лигнина спиртовым раствором хлористого водорода. Адлер, Нирер (The alkylation of lignin with alcoholic hydrochloric acid. Adler Erich, Gierer Josef), Acta. chem. scand., 1955, 9, № 1, 84—93 (англ.)

Изучена р-ция метилирования образцов «природного лигнина» Браунса (I) и лигнина, восстановленного  $\text{NaNH}_4$  (II) (см. РЖХим, 1956, 70029). Метилирование проводили, действуя на I и II 0,5%-ным р-ром HCl в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (48 час. при ~20° или кипячение 2,5 часа). Препараты лигнина выделены из древесины ели (*Picea excelsa*). I, содержащий до метилирования 14,67%  $\text{CH}_3\text{O}$ -групп, и II, содержащий 15,19%  $\text{CH}_3\text{O}$ -групп, содержали после метилирования (при ~20° и при нагревании): I 20,49% — 21,09% и II 20,46% — 21,02%  $\text{CH}_3\text{O}$ -групп. На этом основании сделан вывод, что образование новых  $\text{CH}_3\text{O}$ -групп происходит не за счет ацетилизации, так как у II отсутствует CO-группа (в ИК-спектре II отсутствует максимум при 1660  $\text{cm}^{-1}$ ); в I на 8,3  $\text{CH}_3\text{O}$ -групп приходится одна CO-группа, определенная потенциометрич. титрованием р-ром  $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$ . УФ-спектры поглощения I и II, а также метилированных I и II практически совпадают. Авторы считают, что указанные факты подтверждают предложенный ими механизм алкилирования лигнина, заключающийся в этерификации бензильных гидроксидов или в переэтерификации бензилалкиловых эфирных группировок лигнина. А. Юркевич

8254. Некоторые новые составные части *Piscidia erythrina* L. Мур, Энг (Some new constituents of *Piscidia erythrina* L. Moore James A., Eng Stanley), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 2, 395—398 (англ.)

Из коры корней *P. erythrina* L. выделены писцидовая к-та (I), ротеной (II) и 5 новых ароматич. в-в: лизетин  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_2(\text{OCH}_3)$  (III), ямайдин  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_3(\text{OCH}_3)$  (IV), в-ва «D»  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2$ , «E» и «G»  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_3$ . Кора (22,6 кг) извлекалась 70%-ным спиртом, экстракт упарен, после удаления жиров и стеролов (пепт. эф., затем хлф.). Из р-ра остатка в  $\text{CH}_3\text{OH}$  получено 2,1 г III, т. пл. 284—285° (разл. из ацетона- $\text{CH}_3\text{OH}$ ), имеет фенольный характер, с  $\text{CH}_2\text{N}_2$  дает метиловый эфир III  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4(\text{OCH}_3)_2$  (V), т. пл. 217—218° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); судя по наличию в ИК-спектре полосы при 2,83  $\mu$  V содержит OH-группы. Действием на V ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ) $_2\text{O}$  + пиридин получен три-(или тетра)-ацетат (VI), т. пл. 230—233° (из ацетона). Остаток после удаления III хроматографирован из  $\text{C}_6\text{H}_6$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

$\text{C}_6\text{H}_6$  вымывает IV, общий выход 3,8 г, т. пл. 193—194° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -эф.); нестойкая модификация, т. пл. 160—163°. IV нерастворим в щелочи, при гидрировании с Pd поглощает 3 $\text{H}_2$ ; дибромид IV,  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Br}_2$  (VII), т. пл. 181—183° (разл. из эф.), «D» и «E» выделены из маточных р-ров IV и разделены хроматографией. Выход «D» 0,04 г, т. пл. 249—253° (разл. из хлф.). Выход «E» 0,01 г, т. пл. 209—211° (из хлф.- $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Водн. слой первоначального упаренного спиртового экстракта содержит следы I; из него  $\text{CHCl}_3$  извлекает «G» очнщ. на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из  $\text{C}_6\text{H}_6$ , выход 18 мг, т. пл. 216—219° (из ацетон-пепт. эф.),  $[\alpha]_D^{20}$  имеет фенольный характер; его метиловый эфир (VIII), т. пл. 173—178° (из эф.-пепт. эф.). Извлечением  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  из коры получены III, IV, «D» и II. Приведены данные УФ-спектров I, III, IV, VI, VII, «D», «E», «G», VIII; ИК-спектров III, IV, «D», «E» и «G». УФ-спектры (в сл.) «G» и VIII идентичны; УФ- и ИК-спектры III и V близки. А. Лютенберг

8255. Синтез и свойства DL- $\alpha$  липоевой кислоты- $\text{S}_2^{\text{S}}$  с высокой удельной активностью. Томас, Рид (Synthesis and properties of high specific activity DL- $\alpha$ -lipoic acid- $\text{S}_2^{\text{S}}$ . Thomas Richard C., Reed Lester J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 20, 5446—5448 (англ.)

Меченая DL- $\alpha$ -липовая к-та- $\text{S}_2^{\text{S}}$  (I)  $^*\text{SS}^* - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$  синтезирована в полумикромасштабе следующим образом: из магнийбромбензил и  $\text{S}_2^{\text{S}}$  по известной методике (Wood J. L. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 2547) получен бензилмеркаптан- $\text{S}^{\text{S}}$  (выход 78%), превращенный взаимодействием его Na-производного с этиловым эфиром DL-6,8-дибромоктановой к-ты и последующего омыления в DL-6,8-дибензилмеркаптоактовую к-ту- $\text{S}_2^{\text{S}}$  (II) (выход 71%, т. пл. 68,5—69,5°); из последней действием металлч. Na в жидком  $\text{NH}_3$  и окислением промежуточного меркаптана кислородом воздуха в присутствии  $\text{FeCl}_3$  получена I (выход 73—86%, т. пл. 60,5—61,5°). Кристаллич. I (уд. активность 68  $\mu\text{Ci}/\text{mg}$ ) обладает физ. константами и биол. активностью нерадиоактивного в-ва. Для II и I получены одномерные хроматограммы на бумаге; II не содержит радиоактивных примесей. Единственному радиоактивному пятну на радиоавтографах хроматограмм соответствуют  $R_f$  0,86 (р-тель 2,6-лутидин-вода) и 0,95 (р-тель *n*-бутанол-вода). На хроматограмме I (р-тель 2,6-лутидин-вода) 2,5% общей радиоактивности локализовано вначале (неидентифицированный материал) 2,1% при  $R_f$  0,60 (3-липовая к-та — сульфоксид I) и остальное при  $R_f$  0,80 (I). Радиоактивные примеси являются следствием окисления I кислородом воздуха. При хранении в течение 10 недель II не меняется, ~10% I подвергаются радиоакционному разложению, о чем свидетельствует уменьшение  $\epsilon_{\text{макс}}$  (332  $\text{m}\mu$ ) I от 147 до 133 и увеличение кол-ва упомянутых примесей на хроматограмме до 9,7 и 4,9% соответственно. Р-ры I (1  $\text{mg}/\text{ml}$ ) в 95%-ном спирте и 1%-ном водн.  $\text{NaHCO}_3$  почти не разлагаются при хранении. П. Хаскин

См. также: Углеводы и родств. соед. 8609, 9274, 9386, 9700, 9902, 9990. Стероиды 9656, 9688, 9689, 9691, 9692, 9840; 2523—2527Бх. Алкалоиды 8071, 8614, 9638. Витамины 9682, 9685; 2448Бх. Антибиотики 9696, 9699; 2616—2622Бх, 2626Бх. Амфиоксиды и белки 7284, 9683, 10501, 10503—10505; 2295Бх, 2300Бх, 2307Бх, 2311Бх, 2575Бх. Др. природн. в-ва 2231Бх, 2707Бх.



## ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы Х. С. Вагдасарян, Г. С. Колесников, Ю. С. Липатов

**8256. Структура коллагена. Рамачандран** (Structure of collagen. Ramachandran G.N.), Nature, 1956, 177, № 4511, 710—711 (англ.)

Обнаружено (РЖХим, 1957, 4592), что для модели структуры коллагена, предложенной ранее (РЖХим, 1956, 78274), характерны слишком близкие расстояния между некоторыми атомами. В настоящей работе показано, что, несколько модифицируя указанную модель, можно устранить эти противоречия. Возможные модификации сводятся к повороту малых спиралей, образующих молекулу, вокруг собственной оси. Наиболее приемлемым является поворот на  $-15^\circ$  («минус структура»). При этом наилучшим образом выполняются все стереохим. условия. Фурье-трансформация этой структуры также наиболее полно согласуется с эксперим. данными. Однако в этой структуре исключены непосредственные межмолекулярные водородные связи оксипролина с карбонильным кислородом. Противоречие устраняется предположением, что эта связь осуществляется за счет молекул воды. Н. Андреева

**8257. Молекулярная модель, сделанная из бумаги. Модель полипептидной цепи. Симаноути** (糸細工の分子模型. 蛋白質のポリペプチド鎖. 島内武彦), 化学の領域, Кагаку-но рёнки, J. Japan Chem., 1954, 8, № 9, 1—VI (япон.)

Изображения частей молекулярной цепи полипептида, предназначенные для конструирования модели.

Р. Милотинская

**8258. Молекулярная структура целлюлозы. II. Птина, Меринг** (Structure moléculaire de la cellulose. II. Petipas Thérèse, Mering Jacques), C. r. Acad. Sci., 1956, 243, № 1, 47—50 (франц.)

Изучение рентгенограмм сильно ориентированной регенерированной целлюлозы, полученной омылением сильно растнутого ацетата, привело авторов к выводу, что при мерсеризации целлюлозы происходит не только перегруппировка цепей, но и изменение конфигурации каждой цепи. Если для молекулы целлюлозы I (нативной) применима модель Мейера и Миша, то конфигурация молекулы целлюлозы II (мерсеризованной) соответствует модели Германа и др. (Hermans P, Voos J. de, Maan Chr., Kolloid Z., 1943, 102, 169), отличающейся от первой поворотом глюкозных колец вокруг глюкозидных связей. В целлюлозе I все гидроксильные группы участвуют в образовании межмолекулярных водородных связей. В целлюлозе II по крайней мере один из гидроксильных (при третьем углеродном атоме) должен быть блокирован вследствие притяжения к кислороду соседнего кольца. Отсюда ослабление межмолекулярной кохезии и большая подверженность действию щелочи. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 13742.

С. Гликман

**8259. Рентгенографическое исследование под малыми углами геля природного шелка. IV. Краткий** (Röntgen-Kleinwinkeluntersuchung des nativen Seidengels. IV. Kratký O.), Z. Naturforsch., 1956, 11b, № 1, 10—12 (нем.)

Проведено рентгенография. исследование под малыми углами прищипленной железы шелковичной гусеницы. Применяя более совершенную технику фотометрирования и уточняя расчеты, автор на основании ранее выведенной зависимости (РЖХим, 1956, 74168; 1957, 1125) находит величину периода вдоль оси цепи для одного остатка аминокислоты I, равного 1,30 Å. Однако вследствие недостаточной надежности эксперим. данных и возможных неточностей в их интерпретации ав-

тор считает преждевременным делать заключение в пользу спирали более плоской, чем  $\alpha$ -спираль ( $l=1,50$  Å). О. Ив.

**8260. Рентгенографические исследования длинноцепных соединений, отвержденных под действием переменного электрического поля. Ида** (X-ray studies on long chain compounds solidified under an alternating electric field. Ida Mitsuo), 金澤大学理科学部報告, Канадзава дайгаку рика хококу, Sci. Repts Kanazawa Univ., 1955, 3, № 2, 231—235 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 13078.

**8261. Исправления к статье: Фикеман «Исключенный объем в полимерных цепях»** (Erratum. Fikeman M.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 1, 174 (англ.)

Р ЖХИм, 1956, 39738.

**8262. Электростатическая свободная энергия растворов полиэлектролитов. II. Полностью вытянутые молекулы. Лифсон, Качальский** (The electrostatic free energy of polyelectrolyte solutions. II. Fully stretched macromolecules. Lifson S., Katschalsky A.), J. Polymer Sci., 1954, 13, № 68, 43—55 (англ.)

Для случая сильной степени ионизации р-ров полиэлектролитов предлагается использовать модель молекулы в виде растянутой нити. Цилиндрич. симметрия такой молекулы позволяет точно решить ур-ние Пуазона—Больцмана. Предполагая, что молекулы параллельны и расположены на равных расстояниях друг от друга, авторы получают решение для функции электрич. потенциала, которое зависит лишь от одной переменной координаты  $r$  (расстояние от молекулярной оси)  $\phi = (kT/\epsilon) \ln \{2\lambda / [\beta^2 r^2 / (R^2 - a^2) \sin^2 (\beta \ln Ar)]\}$ , где остальные члены ф-ры суть некоторые постоянные, не зависящие от координат. С помощью функции потенциала авторы получают выражения для электростатич. внутренней и свободной энергии р-ров полиэлектролитов. Проверка теоретич. результатов производилась на примере вычисления осмотич. давления. Вычисленные значения  $\pi$  не зависят от мол. веса и конц-ии полиэлектролита и определяются только степенью ионизации. Сравнение результатов измерений для чистой соли полиакриловой к-ты при степени ионизации  $> 30\%$  дает хорошие результаты. Анализ выражения для рассеяния света р-рами полиэлектролитов приводит к тем же результатам, которые были получены ранее (Edsall I. T. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 4641). Сообщение I см. РЖХим, 1956, 46497.

Ю. Павлов

**8263. О связи между приращениями термодинамических функций и виральными коэффициентами макромолекулярных растворов. Шульц, Кантов** (Über den Zusammenhang zwischen den thermodynamischen Zusatzgrößen und den Viralkoeffizienten makromolekularer Lösungen. Schulz G.V., Cantow H.J.), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 5, 517—521 (нем.)

Критика работы Райка и Геберта. См. РЖХим, 1955, 48669.

Ю. Липатов

**8264. Система полимер-смешанный растворитель. IV. Отклонение от приближения к чистой жидкости в осмотических, вискозиметрических измерениях и измерениях набухания. Кавани** (Note on the polymer-mixed solvent system. IV. Deviation from the single liquid approximation in osmotic, viscometric and swelling measurements. Kawai Toru), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, 28, № 5, 356—360 (англ.)

Теорию равновесия между изолированной полимерной молекулой и смешанным р-рителем автор использует для описания равновесия между р-ром полимера в

смешанном р-рителе и смешанным р-рителем через полупроницаемую мембрану и исследует, как влияние селективной адсорбции должно быть учтено в осмотич. и вискозиметрич. измерениях и измерениях набухания. Показано, что величина  $\mu^*$ , характеризующая взаимодействие между полимером и смешанным р-рителем, вычисленная с учетом селективной адсорбции, отличается от выражения для  $\mu$ , найденного при допущении, что смесь р-рителей ведет себя по отношению к полимеру как гомог. жидкость. Отклонение  $\mu^*$  от  $\mu$  возрастает с ростом селективной адсорбции, но резко уменьшается в смеси, близкой к чистому осадителю. Найлены выражения для характеристик. вязкости и осмотич. давления с учетом селективной адсорбции. Сообщение III см. РЖХим, 1955, 34220. С. Котляр

**8265. Зависимость теплоты растворения полимеров от их физического состояния. Меерсон С. П., Липатов С. М., Коллоид. ж., 1956, 18, № 4, 447—455 (рез. англ.)**

Определены тепловые эффекты  $Q$  растворения поливинилацетата, поливинилового спирта, полибутилметакрилата, полистирола,  $\delta$ -валеролактона и фенолфталеина в зависимости от т-ры и природы р-рителя. Показано, что  $Q$  зависит от физ. состояния полимера и связан с т-рой стеклования  $T_g$ . Выше  $T_g$   $Q$  не зависит от т-ры, в то время как ниже  $T_g$   $Q$  уменьшается с ростом т-ры. Изменение  $Q$  при переходе через  $T_g$  авторы объясняют изменениями структуры полимера. Падение  $Q$  связано с увеличением затраты энергии на разрушение межмолекулярных связей при переходе от полимера к р-ру; выше  $T_g$  когда большая часть связей разрушена,  $Q$  не зависит от т-ры. Зависимость  $Q = f(T)$  характеризуется одной точкой перегиба в том случае, если теплоемкость р-ра линейно зависит от т-ры, а теплоемкость полимера претерпевает в исследуемом интервале т-р изменения; тогда по закону Кирхгоффа  $dQ/dT$  изменяется в точке перехода. Наблюдающееся наличие в ряде случаев двух точек перехода объясняется нелинейностью изменения теплоемкости р-ра с т-рой. Из значений  $dQ/dT$  можно вычислить  $Q$  при любой т-ре ниже  $T_g$ . Ю. Липатов

**8266. Изучение свтвращения амилопектина пшеницы и предельного декстрина, полученного из него действием бета-амилазы. Стейси, Фостер (A light scattering study of corn amylopectin and its beta-amylase limit dextrin. Stacy Carl J., Foster Joseph F.). J. Polymer Sci., 1956, 20, № 94, 57—65 (англ.; рез. франц., нем.)**

Значения мол. весов амилопектина пшеницы (АП), имеющего  $[\eta] = 1,27$  и полученного из него действием  $\beta$ -амилазы предельного декстрина (ПД), определены из данных о концентриционной и угловой зависимости интенсивности свтвращения и оказались равными  $80 \cdot 10^6$  для АП и  $29 \cdot 10^6$  для ПД, независимо от р-рителей: 1н. КОН, безводн. этилендиамина и гидрата этилендиамина. Более высокие значения мол. весов найдены для р-ров в формамиде и более низкие — в воде, что объясняется неподным диспергированием в первых и гидролизом, распадом, происходящим при приготовлении — во вторых. Соотношение мол. весов АП и ПД соответствует данным о степени распада молекул при действии  $\beta$ -амилазы. Это, как полагают авторы, является показателем молекулярного диспергирования АП и ПД и одинакового характера распределения их молекул по мол. весу. Найденные значения соотношения  $S/S_0$ , т. е. начального и предельного наклона кривых, характеризующих угловую зависимость интенсивности свтвращения, авторы объясняют гетерогенностью и высокой степенью разветвления молекул. Радиусы вращения ( $R$ ) молекул во всех трех р-рителях

одинаковы и равны 2090 и 1340 Å для АП и ПД соответственно. Исходя из того, что отношения  $M/R$  и  $M/R^2$  для АП и ПД имеют разные значения, а  $M/R^2$  приблизительно одинаковые, и показав несоответствие эксперим. данным модели асимметричной молекулы одинаковой плотности, авторы приходят к выводу, что наиболее вероятным является сферически симметричное распределение сегментов с уменьшением их плотности по радиусу. С. Гликман

**8267. О средних значениях молекулярных весов полимеров. Мейерхофф (Über die Durchschnittswerte der Molekulargewichte makromolekularer Substanzen. Meyerhoff G.), Makromolek. Chem., 1954, 12, № 1, 61—77 (нем.; рез. англ.)**

Средние мол. веса полимеров ( $M_\beta$ ), соответствующие различным способам определения, удовлетворяют общей ф-ле (1):  $M_\beta = \sum_i C_i M_i^\beta / \sum_i C_i M_i^{\beta-1}$  ( $C_i$  — конц-ия молекул с мол. весом  $M_i$ ), причем параметр  $\beta$  может принимать не только целые, но и дробные значения. Для смесей, составленных из двух очень узких фракций полиметилметакрилата с мол. весами  $\approx 1,5 \cdot 10^5$  и  $2 \cdot 10^6$ , взятых в различных пропорциях, определены значения характеристич. вязкости  $Z_\eta$  в бензоле и вычислены по ф-ле (1)  $M_\beta$  при величинах  $\beta = 0; 0,5; 1; 1,5$  и 2. По этим данным для каждого значения  $\beta$  построены кривые зависимости  $Z_\eta$  от  $M_\beta$  в логарифмич. координатах. Сравнивая такое семейство кривых с кривыми, для которых средние мол. веса получены экспериментально, можно определять значения  $\beta$  (а, следовательно, и тип среднего мол. веса), соответствующие данному способу определения. М. Мосевичкий

**8268. Молекулярные веса и свойства полимеров. Клевердон, Миллан (Molecular weight and polymer properties. Cleverdon D., Millane J. J.), Brit. Plastics, 1954, 27, № 2, 56—61, 68 (англ.)** Обзор. Библ. 38 назв. М. Мосевичкий

**8269. Определение молекулярных весов различных фракций полиметилметакрилата. Мейерхофф (Molekulargewichtsbestimmungen an verschiedenen scharf fraktionierten Polymethacrylsäuremethylestern. Meyerhoff G.), Makromolek. Chem., 1954, 12, № 1, 45—60 (нем.; рез. англ.)**

Из трех образцов полиметилметакрилата с мол. весами  $(M) \approx 3,5 \cdot 10^4; 5 \cdot 10^5$  и  $8 \cdot 10^6$  путем последовательного фракционирования выделены 3 ряда фракций, каждый из которых содержит образцы примерно одинакового  $M$ , но различной степени полидисперсности (СП). Показано, что наклон прямых  $1/S = f(C)$  (где  $S$  — константа седиментации, а  $C$  — конц-ия в пределах погрешностей эксперимента не зависит от СП. Установлено также, что СП образца почти не влияет на зависимость характеристич. вязкости  $Z_\eta$  от  $M$ , определенного ультрацентрифугированием. Обсуждена возможность определения СП по размытости границы при седиментации с учетом эффекта диффузии. На ряде примеров показано, что при таких определенных значительные искажения может вносить замедление уширения границы, имеющее место ввиду зависимости скорости седиментации молекул от их конц-ии. С увеличением  $M$  роль этого искажения возрастает вплоть до того, что седиментационная кривая может оказаться уже, чем кривая диффузии для соответствующего момента времени. М. Мосевичкий

**8270. Определение молекулярных весов нитроцеллюлозы в ультрацентрифуге. Мейерхофф (Molekulargewichtsbestimmungen an Cellulosenitrat in der Ultrazentrifuge. Meyerhoff G.), Naturwissenschaften, 1954, 41, № 1, 13—14 (нем.)**

Для семи образцов нитроцеллюлозы определены значения характеристич. вязкости  $Z_\eta$  методом ультрацен-

трифугирования найдены средние степени полимеризации ( $P$ ) и показано, что зависимость между  $Z_n$  и  $P$ , отложенными в логарифмич. координатах, представляет собою прямую, причем разброс точек, несмотря на большое различие степеней полидисперсности образцов, мал. Показано, что при определении  $P$  осмотич. способом разброс точек, особенно в области больших  $P$ , резко возрастает. Это объясняется тем, что осмотич. определение дает среднечисленные значения  $P$ , в то время как  $P$ , определенная ультрацентрифугированием, и  $Z_n$  приближенно соответствуют средневесовым значениям.

М. Мосевский

**8271. Вязкость растворов полнакриловых эфиров. I. Раствор полиметилакрилата. Судзуки, Ито, Симидзу** (ポリアクリル酸エステル溶液の粘度. 第1報. ポリアクリル酸メチルエステルについて. 鈴木重成, 伊藤博夫, 清水昭二). 工業化学雑誌, Korô karaku daisei, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 1, 35—37 (япон.)

Характеристическая вязкость  $[\eta]$  р-ров полиметилакрилата в  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$  при  $< 50^\circ$  постоянна.  $[\eta]$  при  $30^\circ$  связана с относительной вязкостью ( $\eta$ ) при различных концентрациях  $c$  уравнением  $[\eta] = k(\eta^{1/k} - 1)/c$ , где  $k$  — постоянная.  $k$  полиметилакрилата при  $c < 5-7$  г/л в диоксане,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$ , циклогексане, этилацетате,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  соответственно равны: 3—5, 3—5, 4—6, 4—6, 4—6, 30—50.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 3, 1408. Katsuya Inouye **8272. Влияние температуры на сорбцию полярных газов белками. Бенсон, Сринивасан** (The effect of temperature on the sorption of polar gases by proteins. Benson Sidney W., Srinivasan R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 23, 6371—6372 (англ.)

Дальнейшие исследования комплексов белков с полярными газами, являющихся стехиометрич. соединениями газов с полярными группами белка (Benson S. W., Seehof J. M., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 5053; 1952, 75, 3925). Получены изотермы десорбции  $\text{HCl}$  яичным альбумином при 32 и  $52^\circ$ . На последней обнаружена изобарич. область при давлении  $\text{HCl} \approx 0,1$  мм рт. ст. Доказано существование изобарич. области на изотерме, соответствующей  $32^\circ$  при давлении  $\text{HCl} \approx 10^{-4}-10^{-5}$  мм рт. ст. Рассчитанная теплота связывания  $\text{HCl}$  яичным альбумином в изобарич. области равна  $\sim 27$  ккал/моль, что указывает на образование стехиометрич. соединения. Примененный метод можно использовать для определения свободных основных групп в белке.

Н. Андреева

**8273. Исследование структуры синтетических полиамидов. IV. Рентгенографические данные о структурных превращениях. V. Термографические данные о структурных превращениях в синтетических полиамидах. Михайлов Н. В., Клеман В. О.**, Коллоид. ж., 1954, 16, вып. 3, 191—195; вып. 4, 272—279

IV. Проведено рентгенографич. исследование структуры полиамида в виде растянутых и нерастянутых волокон, пленок и смол в зависимости от степени вытяжки, мол. веса и тепловой обработки. Диффузная картина исходного полиамида связана, как полагают авторы, с дефектностью кристаллич. областей и наличием неупорядоченных участков в полиамиде. Заметное изменение картины (появление текстуры) происходит начиная с вытяжки  $\sim 300\%$ . Авторы считают, что механич. вытягивание создает условия для плавления кристаллич. областей и возникновения более упорядоченной структуры с теми же параметрами, что приводит к уменьшению дефектности структуры. Показано, что путем быстрого охлаждения расплава в тонком слое можно получить стеклообразный аморфный полиамид, ко-

торый при прогреве при  $175-180^\circ$  вновь переходит в кристаллич. состояние. Таким образом, показано существование синтетич. полиамидов в двух структурных модификациях — аморфной и кристаллич., способных к взаимным превращениям. Равновесному состоянию отвечает кристаллич. модификация.

V. Снятие термографич. кривых нагревания и охлаждения воздушно-сухого полиамидного волокна показало наличие двух эндотермич. эффектов при нагревании: 1) отвечающего удалению воды (для вытянутого волокна при  $103-106^\circ$ ) и 2) при  $196-217^\circ$ , отвечающего плавлению и переходу в вязко-текучее состояние. На кривых охлаждения наблюдается экзотермич. эффект при  $180-189^\circ$ , отвечающий кристаллизации. Установлено, что тра кристаллизации лежит на  $20-25^\circ$  ниже температуры плавления и перехода в вязко-текучее состояние. Наличие различных температурных областей кристаллизации и плавления делает принципиально возможным получение двух структурных модификаций — кристаллич. и аморфной. Показано, что температурные области плавления и перехода в вязко-текучее состояние зависят от скорости нагревания. Для стеклообразного полиамида найдены два эндотермич. эффекта, связанных с расстекловыванием при  $120-160^\circ$  и переходом в вязко-текучее состояние при  $216-224^\circ$ . Отсутствие экзотермич. эффектов указывает на то, что при нагревании не происходит кристаллизации. По методу Берга и Аносова (Ж. общ. химии, 1942, 12, 152) определены теплоты плавления и кристаллизации, равные соответственно 12,5 ккал/г ( $1,4$  ккал/моль) и 3 ккал/г ( $0,34$  ккал/моль). Сообщение III см. РЖХим, 1956, 27423.

Ю. Липатов

**8274. Исследование структуры синтетических полиамидных волокон. 6. Интегральная теплота растворения капронового волокна в муравьиной кислоте. Михайлов Н. В., Файнберг Э. З.**, Коллоид. ж., 1956, 18, № 1, 44—48

Интегральная теплота растворения неориентированного капронового волокна в муравьиной к-те приблизительно на 1 ккал/г меньше интегральной теплоты растворения ориентированного волокна. Такие незначительные различия авторы объясняют уменьшением дефектности кристаллич. структуры волокна в процессе холодной вытяжки.

Ю. Липатов

**8275. К вопросу о структуре сополимеров сплавов полиамидов. Михайлов Н. В., Клеман В. О.**, Коллоид. ж., 1956, 18, № 4, 456—460 (рез. англ.)

Исследована структура сополимеров капролактама и соли АГ, а также смесей поликапролактама и полигексаметиленадипамида, взятых в различных соотношениях. Смесей полиамидов готовились путем их сплавления при  $275^\circ$  в атмосфере азота. Структурное и термографич. исследование смесей показало, что смешение полимеров сплавлением идет в две стадии: вначале образуется молекулярная смесь полимеров, а затем хим. соединение между ними, обладающее свойствами сополимеров. Образование эвктики. смеси полимеров, прогретых в непродолжительное время, наблюдалось лишь при соотношении компонентов 6 : 4.

Ю. Липатов

**8276. Влияние разветвлений различной длины на кристалличность полиэтиленовых смол. Реддинг, Лавелл** (The effect of various branch lengths on the crystallinity of polyethylene resins. Redding F. P., Lovell C. M.), J. Polymer Sci., 1956, 21, № 97, 157—159 (англ.)

Исследовано влияние разветвлений различной длины на кристалличность полиэтиленовых смол, полученных сополимеризацией этилена с пропиленом, бутеном-1, пентеном-1 и гексеном-1. Концы разветвлений определялись спектроскопически. Показано, что с ростом разветвленности кристалличность падает, причем умень-



шение кристалличности в случае разветвлений, образованных только метильной группой, значительно меньше, чем для более длинных ветвей. Наибольшее нарушение кристаллич. структуры вызывается этильными группами; группы больших размеров влияют на кристалличность в равной степени.

Ю. Липатов  
8277. Температуры перехода второго рода полиэтилена. Дануссо, Моральо, Таламини (Second order transition temperatures of polyethylenes. Danusso Ferdinando, Moraglio Giovanni, Talamini Gianpietro), J. Polymer Sci., 1956, 21, № 97, 139—140 (англ.)

Дилатометрически определены т-ры перехода 2-го рода для полиэтиленов; показано, что такие определения дают различные значения в зависимости от механич. и термич. истории образцов. Кондиционирование образцов полиэтилена (выдержка в расплавленном состоянии или плавление в вакууме и медленное охлаждение) дает воспроизводимые значения т-ры перехода, независимые от индивидуальности образца. Исследованные полиэтилены, отличающиеся по мол. весам, степени кристалличности и разветвленности, имеют т-ру перехода 2-го рода, равную  $-21^\circ$  в пределах ошибок опыта. Величина изменений коэфф. термич. расширения при переходе возрастает с ростом содержания аморфной фазы.

Ю. Липатов  
8278. Зависимость объема от температуры для аморфных полимеров в широком интервале температур. Мартин, Роджерс, Манделкерн (Volume-temperature relations of amorphous polymers over an extended temperature range. Martin Gordon M., Rogers Senta S., Mandelkern Leo), J. Polymer Sci., 1956, 20, № 96, 579—581 (англ.)

В интервале т-р от  $-180$  до  $+280^\circ$  определена зависимость объема от т-ры для полистирола и полиметилметакрилата и показано, что ниже т-ры стеклования эта зависимость не является линейной — температурный коэфф. объема постепенно уменьшается. Авторы считают, что кривизна зависимости  $v-T$  может привести к ошибкам в определении т-ры стеклования по кривым  $v-T$ . Уменьшение коэфф. расширения с уменьшением т-ры авторы объясняют на основе тепловой теории Нернста, согласно которой изменение энтропии в изотермич. процессе при наличии фаз, находящихся в метастабильном равновесии,  $\Delta S \rightarrow 0$  при приближении к абс. нулю; тогда  $(\partial S / \partial p)_T \rightarrow 0$  и, следовательно,  $(\partial v / \partial T)_p \rightarrow 0$ .

Ю. Липатов  
8279. Удельный объем расплавленного полихлортрифторэтилена. Фуруя, Хонда (Specific volume of molten polychlorotrifluoroethylene. Furuя Susumu, Honda Masakazu), J. Polymer Sci., 1956, 20, № 96, 587—590 (англ.)

Для ряда образцов полихлортрифторэтилена в интервале  $230-280^\circ$  определены уд. объемы и найдена зависимость от т-ры вида  $V_t = 0,4641 + 3,47 \cdot 10^{-4} \cdot t$ . Полученное ур-ние не согласуется с зависимостью, получаемой на основании данных Прайса (Price F. P., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 311).

Ю. Липатов  
8280. Электрические аналоги вязко-упругих систем. Гросс (Electrical analogs for viscoelastic systems. Gross Bernhard), J. Polymer Sci., 1956, 20, № 95, 371—380 (англ.; рез. франц., нем.)

На основе теории электрич. цепей показано, что существует соответствие между механич. релаксационными системами и многоветвистыми электрич. цепями. Линиям механич. релаксационного спектра соответствуют резонансные линии электрич. контура, а линиям спектра запаздывания — антирезонансные линии. В связи с тем, что исследование электрич. контура не представляет никаких затруднений и резонансные

и антирезонансные частоты могут быть определены обычными методами, применяемыми при исследовании цепей переменного тока, возможно непосредственное измерение спектров релаксации. При практич. работе следует учитывать сдвиг резонансных частот, связанный с потерями в конденсаторе.

Ю. Панов  
8281. Изучение вязко-эластических свойств полимеров путем изучения релаксации напряжений. Тобольский (Stress relaxation studies of the viscoelastic properties of polymers. Tobolsky Arthur V.), J. Appl. Phys., 1956, 27, № 7, 673—685 (англ.)

Обзор работ по вязко-эластич. свойствам полимеров, проведенных Тобольским и его сотрудниками. Рассмотрены хим. релаксация напряжений, релаксация в аморфных и кристаллич. полимерах, в природных полимерах и полиэлектролитах. Библ. 65 назв.

Ю. Липатов  
8282. Применение теории абсолютных скоростей реакций к ползучести полимерных волокон. Коляма (Application of the theory of absolute reaction rates to the creep failure of polymeric filaments. Coleman Bernard D.), J. Polymer Sci., 1956, 20, № 96, 447—455 (англ.; рез. франц., нем.)

Теория абс. скоростей р-ций применена к изучению ползучести ориентированных полимерных волокон. Автор исходит из данных зависимости разрывного сопротивления волокон от скорости нагружения. Рассматривая волокна, подвергнутые действию одноосного напряжения, и предполагая, что время  $t_B$ , требуемое для разрыва волокна, определяется скоростью смещения определенных структурных единиц, автор выводит ур-ния, позволяющие вычислить  $t_B$  для случая действия постоянного, линейно возрастающего во времени и синусоидального напряжений. Изучение ползучести нейлона-66 в виде растянутых до различной степени волокон позволило вычислить по предложенным ур-ниям зависимость объема  $\delta$  перемещающихся скачками структурных единиц от степени вытяжки. Для идеально ориентированного волокна  $\delta = 150\text{Å}$ ; это значение отвечает вытяжке в 6,5 раз. Практически такая вытяжка не достигается и волокно разрывается раньше; полученные значения уменьшаются с ростом степени вытяжки в соответствии с теорией. Исследование влияния скоростей нагружения в интервале скоростей от  $0,14 \cdot 10^6$  до  $4,8 \cdot 10^6$   $\text{дин см}^{-2} \text{сек}^{-1}$  (для случая линейного возрастания напряжения) также показало удовлетворительное совпадение с теорией. При этом параметры, вычисляемые для случая растяжения при постоянном напряжении, используются для вычисления зависимости разрывного сопротивления от скорости измерений.

Ю. Липатов  
8283. Исследование динамико-механических свойств полиметилметакрилата. Махсуэлл (An investigation of the dynamic mechanical properties of polymethyl methacrylate. Maxwell Bruce), J. Polymer Sci., 1956, 20, № 96, 551—566 (англ.; рез. франц., нем.)

Дано описание предложенной автором ранее (РЖХим, 1956, 22609) методики изучения динамико-механических свойств полимеров в интервале частот  $6 \cdot 10^{-4}$ — $1,6 \cdot 10^2$   $\text{гц}$ , и проанализирован метод исследования свойств при помощи предложенной аппаратуры. Определена зависимость вещественной  $E'$  и мнимой  $E''$  частей комплексного модуля для полиметилметакрилата, полистирола, нейлона и полиэтилена и показано наличие вторичных максимумов потерь в области т-р ниже т-ры их стеклования. Дана интерпретация этих максимумов с молекулярной точки зрения. Обсуждена возможность применения данных динамико-механических исследований для практических целей и связь динамич. свойств с ударной прочностью, твердостью и т. п. Предполагается, что 3-мерная диаграмма зави-

симости вещественной части модуля или фактора потерь от  $t$ -ры и частоты дает лучший метод описания поведения пластинок в рабочих условиях. Ю. Липатов

8284. Влияние формы на статическую и динамическую зависимость между напряжением и деформацией резины при сжатии. Пей и (Effect of shape on the static and dynamic stress-strain relationship of bonded rubber in compression. Раунд А. Р.), Nature, 1956, 177, № 4521, 1174—1175 (англ.)

Исследовалось одноосное сжатие образцов резины, боковые поверхности которых ограничены металлическими пластинами. Зависимость между статич. напряжением  $\sigma_s$  и деформацией, определяемой кратностью растяжения  $\lambda$ , может быть выражена в виде:  $\sigma_s = G_s \Phi$ , где  $G_s$  — упругая постоянная, не зависящая от формы, и  $\Phi$  — функция  $\lambda$  и формфактора  $\sigma$ . Если боковые поверхности свободны и сжимающие пластины хорошо смазаны, то  $\delta = 0$ . Эксперименты, проведенные на цилиндрич. образце, показали, что  $\Phi$  имеет вид:  $\Phi = (\lambda - \lambda^{-2}) / (1 + K\lambda^2)$   $K = 0,413$ . Для образцов другой формы получены выражения, отличающиеся главным образом значением  $K$ . Динамич. испытания (наложенное синусоидальное напряжение на  $\sigma_s$ ) показали применимость полученного уравнения для описания зависимости напряжения от  $\lambda$  и  $\delta$  и его применимость к обеим компонентам комплексного динамич. модуля.

Т. Хазанович  
8285. О происхождении рисунка на поверхности разрушения полиметилметакрилата. Лебедев Г. А., Кувшинский Е. В., Докл. АН СССР, 1956, 108, № 6, 1096—1097

При помощи интерференционного микроскопа изучено строение поверхностей разрушения полиметилметакрилата и дано объяснение возникновения некоторых характерных рисунков на этих поверхностях.

Ю. Липатов  
8286. Фотоэластический эффект в полистироле и его галогенопроизводных. Баженов Н. М., Волкентейн М. В., Готлиб Ю. Я., Розенштейн Л. Д., Ж. техн. физики, 1956, 26, № 8, 1730—1737

Исследован временной ход изотермич. растяжения и двулучепреломления пленок полистирола и 6 его производных, а также временной ход фотоэластич. константы  $\epsilon$  (постоянной Брюстера). Показано, что кривые  $\epsilon = f(t)$  характеризуются наличием быстро достигаемого максимума. Максим. значение  $\epsilon$  не зависит от начального напряжения в широких пределах. Авторы считают, что максим. значение  $\epsilon$  может служить мерой ориентации и оптич. анизотропии полимерных цепей. На основании теории Куна — Грюна и Трелоара из данных по  $\epsilon$  вычислена эффективная анизотропия поляризуемости цепи  $\Delta\alpha$ . Сопоставление полученных значений с вычисленными на основании теории (РЖХим, 1955, 25617) показывает, что значения эффективных анизотропий поляризуемости полистирола, поли-*n*-хлорстирола и поли-3,4-дихлорстирола согласуются друг с другом, если предположить, что внутреннее вращение в этих молекулах имеет близкие характеристики. Наоборот, внутреннее вращение в поли-*o*-хлорстироле и в поли-2,5-дихлорстироле, по-видимому, имеет существенно иной характер. Ю. Липатов

8287. Исследование диэлектрической поляризации и потерь политрифторхлорэтилена. Михайлов Г. П., Сажин Б. И., Ж. техн. физики, 1956, 26, № 8, 1723—1729

Исследованы зависимость диэлектрич. проницаемости  $\epsilon$  и тангенса угла диэлектрич. потерь  $\text{tg} \delta$  (при частотах 50—107 гц) от  $t$ -ры для образцов политрифторхлорэтилена, полученного медленным охлаждением расплава и резким охлаждением. Найдены две области потерь:

потери высокочастотной релаксации при  $t$ -рах от  $-30$  до  $+200^\circ$  и среднечастотной релаксации при  $t$ -рах  $100$ — $200^\circ$ . Полученные данные указывают на наличие дипольной ориентационной поляризации, обусловленной, по мнению авторов, полярностью молекул полимера, в противоположность точке зрения, высказанной в работе (S. T. Reinolds и др., J. Amer. Chem. Soc. 1951, 73, 3714). Влияние степеней кристалличности на электрич. свойства показывает, что релаксационные диэлектрич. потери связаны в основном с процессами, происходящими в аморфных областях. Это подтверждается результатами исследования температурной зависимости модуля сдвига и логарифмич. декремента затухания, показанными в работе (РЖХим, 1956, 6990). При  $t$ -ре плавления наблюдается скачкообразное изменение  $\text{tg} \delta$ , обусловленное тем, что при плавлении начинают проявляться релаксационные процессы в кристаллич. областях, плавление же их приводит к исчезновению этой релаксации. Наблюдаемый гистерезис кривых  $\epsilon$  и  $\text{tg} \delta$  при  $180$ — $210^\circ$  обусловлен замедленной кристаллизацией полимера из расплава. Резкий рост  $\text{tg} \delta$  на низких частотах при  $170$ — $180^\circ$  связан с потерями на электропроводность. Ю. Липатов

8288. Физико-химические исследования декстрана. Сообщение 2. Определение влажности декстрана путем измерения диэлектрической постоянной. Эме (Physikochemische Studien an Dextran. 2. Mitteilung. Zur Feuchtigkeitsbestimmung in Dextran durch Messung von Dielektrizitätskonstanten. Oehmе F.), Pharmazie, 1956, 11, № 5, 335—337 (нем.)

Применение к декстрану (Д) методики определения влажности путем измерения диэлектрич. постоянной ( $\epsilon$ ) осложняется тем, что  $\epsilon$  Д зависит также от мол. веса ( $M$ ). Для 5 образцов Д со средним вискозиметрич.  $M$  от 30 000 до 1 500 000 построены графики зависимости  $\epsilon$  от влажности, на основании которых нанесен ряд кривых зависимости  $\epsilon$  от  $M$ , каждая из которых отвечает определенной влажности. Согласно этим кривым  $\epsilon$  Д максимальна при  $M$ , примерно равном 250 000. Используя такие кривые (для чего необходимо знать  $M$  образца или параметр, его характеризующий), можно путем простого измерения  $\epsilon$  определять влажность образца Д с точностью  $\pm 0,2\%$ . Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 65470. М. Мосвиндкий

8289. Электропроводность резины, усиленных сажей. Краус, Светлик (Electrical conductivity of carbon black-reinforced elastomers. Kraus Gerard, Svetlik J. F.), J. Electrochem. Soc., 1956, 103, № 6, 337—342 (англ.)

Исследовалась зависимость электропроводности резины из бутадиенстирольного GR-S-101, натурального (смокедшпит) и бутил-GR-I-17 каучуков от содержания сажи (С) различных сортов. Полученная зависимость делится на 3 области: 1) изолирующую — от нулевого до порогового значения (ПЗ) содержания С, за которым сопротивление уменьшается на несколько порядков; 2) переходную — близки ПС и 3) проводящую при больших содержаниях С. Проводимость в первой области определяется в основном содержанием С. Вначале при увеличении кол-ва С сопротивление увеличивается, что объясняется адсорбцией ионов проводимости, имеющихся в каучуке на С. Протяженность этого участка зависит от размеров частиц С. При дальнейшем увеличении кол-ва С сопротивление начинает уменьшаться так, как это должно быть у смеси изолятора и проводника. Авторы объясняют переходную область образованием проводящих цепей С, проникающих в образец. Способности частиц С образовывать цепи может быть охарактеризована «координационным числом»  $Z$ , которое определяется из опытов по поглощению С льняного масла. Показано, что ПС примерно обратно пропорционально  $S/Z$  ( $S$  — уд.

площадь поверхности частиц сажи, определяемая с помощью электронного микроскопа). Проводящие агрегаты С видны под оптич. микроскопом. Разброс значений сопротивления резко увеличивается вблизи ПЗ, что подтверждает предположение о соединении агрегатов С в непрерывные проводящие цепи в переходной области. ПЗ зависит от вида каучука: наибольшее ПЗ у GR-S-101, наименьшее у GR-I-17, что объясняется зависимостью Z от среды. В области проводимости сопротивление в основном определяется тремя факторами: размерами частиц, типом агрегатов С и внутренней проводимостью С.

Т. Хазанович  
8290. Сопоставление трения и электропроводности резины. Ратнер С. Б., Лаврентьев В. В., Ж. техн. физики, 1956, 26, № 4, 853—856

Сопоставляя данные по измерению коэфф. трения, электропроводности, прочности и газопроницаемости в зависимости от кол-ва наполнителя в резине, авторы проверяют представления о природе трения, развитые Ратнером (РЖХим, 1954, 42812). До определенного предела, который называется пределом совместности, частицы наполнителя разделены пленкой каучука и почти не агрегируются на поверхности, поэтому до этого предела не меняется та часть коэфф. трения, которая не зависит от давления  $\mu_{\infty}$ , не меняется электропроводность, не растет прочность. После предела совместности должны наблюдаться уменьшение  $\mu_{\infty}$ , рост электропроводности, падение прочности. Эти предположения подтверждены опытами, где в качестве наполнителей использовались угольная сажа, графит, алюминий (в последнем случае электропроводность измерялась в переменном поле). Авторы критикуют воззрения Шаламаха (РЖХим, 1954, 32234) на природу трения резины. Показываются, что эксперим. данные удовлетворительно описываются следующей ф-лой для коэфф. трения  $\mu = \mu_{\infty} + AP^{-h}$ , где  $P$  — уд. нагрузка,  $h$  — твердость резины и  $A$  — коэфф. Обсуждается разница в поведении активных и неактивных наполнителей.

Т. Хазанович  
8291. Вязкость бутадиев-стирольных полимеров в твердой фазе. Новиков А. С., Толстухина Ф. С., Докл. АН СССР, 1956, 109, № 3, 576—578

Исследована вязкость двух образцов бутадиев-стирольного полимера СКС-30 и СКС-30А, полученных при т-рах полимеризации +50 и +5°, в зависимости от мол. веса. Фракции СКС-30, характеризующиеся большей разветвленностью, обладают более низкой вязкостью в твердой фазе, чем фракции СКС-30А. В широком интервале мол. весов сохраняется линейная зависимость  $\lg \eta$  от  $\lg M$ . Характер изменений вязкости с мол. весом аналогичен найденному для полиизобутилена и полистирола в работе Фокса и Флори (Fox T. G., Flory P. I., J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 2384).

Ю. Липатов  
8292. Плавнение растворов сажи. Иберрейтер (Das Schmelzen von Rußlösungen. Ueberreiter K.), Angew. Chem., 1956, 68, № 12, 404—406 (нем.; рез. англ., франц.)

Дилатометрическим методом изучена температурная зависимость объема смеси различных сортов сажи с нафталином. При плавнении наблюдается скачок объема  $\Delta V$ ;  $\Delta V$  уменьшается по мере увеличения содержания сажи в смеси. Автор считает, что  $\Delta V$  вызвано плавнением кристаллов нафталина, но во всех наблюдаемых случаях  $\Delta V_{\text{набл}}$  меньше, чем  $\Delta V_{\text{выч}}$ , которое должно быть для данного кол-ва нафталина. Это объясняется тем, что объем, занятый молекулами, адсорбированными на поверхности частиц сажи, не меняется при плавнении. Поэтому за меру адсорбционной способности принимается величина  $Ad = (\Delta V_{\text{выч}} -$

$-\Delta V_{\text{набл}} / \Delta V_{\text{выч}})$ . Показано, что  $Ad$  увеличивается с содержанием сажи. Точка плавления незначительно понижается (5—10°) с увеличением содержания сажи. Исследовались также смеси сажи с *n*-дихлорбензолом.

Т. Хазанович  
8293. Влияние молекулярного веса высокополимеров на их адсорбцию сажей. Юрженко А. П., Малеев И. И., Коллоид. ж., 1956, 18, № 2, 245—248

Исследована адсорбция полистирола (I) и полиизопрена (II) из разб. р-ров в бензоле (III) и бутилацетате (IV) (конц-ия не более 0,25%) на саже, предварительно промытой эфиром и высушенной при 100°. Использовались полимеры различного мол. веса, полученные эмульсионной полимеризацией, и отдельные фракции I, полученные методом дробного осаждения из метилэтилкетона и IV метанолом. Опыты проводились в запаянных ампулах при 20°, и величина адсорбции измерялась по изменению относительной вязкости р-ра. Показано, что время полной адсорбции I и II увеличивается с возрастанием мол. веса и прямо пропорционально квадрату характеристич. вязкости для нефракционированных полимеров и отдельных фракций. При адсорбции I из III и IV наблюдается обогащение неадсорбированной части высокомолекулярными фракциями, более резко выраженное в случае IV, чем в случае II. При повышении температуры на 10° скорость адсорбции в интервале от 20 до 100° возрастает в 1,1 раза.

Н. Платэ  
8294. Синтетические каучуки. Натта G. (Les caoutchoucs synthétiques. Natta G.), Colloq. internat. Centre nat. rech. scient., 1955, 57, 69—86 (франц.)

Эластические свойства полимеров в связи с их структурой. А. Праведников  
8295. Новые полимеры, получаемые при радиоактивным облучении. Фукада (放射線をあててつくられる新しい高分子. 深田 榮一), 科學, Kagaku, 1955, 25, № 11, 554—558 (япон.)

Обзор. Библ. 25 назв. Р. Мидлунтская  
8296. Полимеризация метакрилонитрила. Грасси, Ване (The polymerization of methacrylonitrile. Grassie N., Vane E.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 5, 727—733 (англ.)

Исследована кинетика иницированной фотополимеризации метакрилонитрила при 20—80° (инициатор — перекись бензоила, сенсибилизатор — динитрил азодизомасляной к-ты). Скорость р-ции пропорциональна конц-ии инициатора (или сенсибилизатора) в степени 0,48—0,54; гель-эффекта при полимеризации не наблюдается. Из полученных данных о скоростях полимеризации и мол. весах полимеров и средней продолжительности жизни полимерных радикалов (определено методом перемежающегося освещения) рассчитаны значения (т-ра 25°) для констант скоростей р-ции роста 26, обрыва  $2,1 \cdot 10^7$  и передачи цепи через мономер  $5,4 \cdot 10^{-3}$  (л/моль сек); энергии активации этих р-ций соответственно равны 11,5, 5,0 и 18,8 ккал/моль.

А. Праведников  
8297. Полимеризация в растворе метилацетата, иницированная перекисью бензоила. Имаи, Мацумото (酢酸ビニルの過酸化ベンゾイルによる酢酸メチル中の溶液重合. 今井清和, 松本昌一), 工業化学雑誌, Kōgō Kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 9, 670—673 (япон.)

Исследована зависимость степени полимеризации (P) поливинилацетата (I), полученного полимеризацией винилацетата (II) в р-ре метилацетата, иницированной перекисью бензоила, при 60°, в течение 0—35 час., а также поливинилового спирта, полученного омылением I, от глубины полимеризации II (P определялась вискозиметрически в р-ре ацетона). Для P поливинилового спирта получено эмпирич. уравнение:





$l = 0,5$  см,  $c = 2,2\%$ -ный р-р в диоксане). При обработке совместного полимера р-ром  $\text{PH}_4\text{J}$  оптич. активность полимера сохранялась, но направление вращения изменялось на противоположное  $[\alpha]_D^{25} = +33,2^\circ$ ,  $a = +0,22^\circ$ ,  $l = 0,5$  см,  $c = 2,2\%$ -ный р-р в диоксане, что, по мнению авторов, связано с образованием оптически активных группировок в ходе полимеризации.

А. Праведников  
8304. Обрывы цепей в пространственной полимерной сетке. Хорикс (Chain scissions in a polymer network. Horikx M. M.), J. Polymer Sci., 1956, 19, № 93, 445—454 (англ.; реф. франц., нем.)

Математически исследована связь между величиной золь-фракции  $s$ , образующейся при деградации пространственной полимерной сетки, и эффективным кол-вом  $\nu_e$  цепей (в 1 г полимера) между поперечными связями в гель-фракции. Рассмотрены 3 предельных случая. 1. Беспорядочный обрыв цепей. При расчетах, поскольку процессы поперечного связывания и обрыва цепей взаимонезависимы, предполагается, что можно (формально) изменить порядок этих процессов во времени. 2. Избирательный обрыв поперечных связей. В этом случае зависимость  $s$  от (уменьшившегося) индекса поперечного связывания  $\gamma$  непосредственно рассчитывается по ф-ле Чарлси (РЖХим, 1956, 50968). 3. Направленный обрыв цепей на участках, смежных с поперечными связями. Приближенное решение предсказывает вдвое меньший эффект такой деградации по сравнению с беспорядочной. Полученные соотношения проверены на образце вулканизованного НК (смокешит), подвергнутого окислению при  $100^\circ$ . Исследована зависимость  $s$  от процента инактивных цепей,  $1 - (\nu_e / \nu_e^0)$ , где индекс 1 соответствует исходному, 2 — деградированному полимеру. Показано, что при таком окислении поперечные связи (серные мостики) не затрагиваются, однако не удается провести различие между беспорядочным и направленным механизмом обрыва. С каждым обрывом, в зависимости от условий, связано поглощение 5—10 молекул  $\text{O}_2$ , причем это кол-во не зависит явным образом от скорости окисления, наличия или отсутствия антиоксидантов или катализаторов (стеаратов) и давления  $\text{O}_2$ .

С. Френкель

8305. Образование свободных радикалов в полимерных пленках при облучении. Эджерстон, Фиттон (Formation of free radicals in polymer films on irradiation. Egerton G. S., Fitton S. L.), Nature, 1956, 178, № 4523, 41—42 (англ.)

При облучении УФ-светом (Hg-лампа низкого давления,  $\lambda$  2537 Å) пленок из ацетицеллюлозы, нейлона 66 и метилметоксинейлона наблюдаются существенные изменения в УФ-спектрах этих полимеров, связанные, по мнению авторов, с образованием свободных радикалов.

А. Праведников

8306. Характеристические вязкости и скорости полимеризации в случае систем метакриловый эфир — полиалкилметакрилат. Лал, Грин (Intrinsic viscosities and polymerization speeds in methacrylic ester-alkyl polymethacrylate systems. Lal J. G., Green Richard), J. Polymer Sci., 1956, 20, № 95, 387—396 (англ.; реф. франц., нем.)

Определены характеристич. вязкости полимеров метил- (I), этил- (II), бутил- (III) и гексил- (IV) метакрилата в р-ре I, II, III, IV, *n*-пропил- и *n*-амилметакрилата. Для полимеров I и II и сополимеров I-II и I-III величина  $[\eta]$  уменьшается при увеличении длины алкильной группы р-рителя; полимеры III и IV хорошо растворяются во всех исследованных р-рителях. Исследование кинетики полимеризации эфиров метакриловой к-ты в присутствии различных полиметакрилатов показало, что необходимым условием для достижения

высоких скоростей полимеризации является хорошая совместимость полимера и мономера. А. Праведников

8307. Эмульсионная полимеризация хлоропрена. I. Механизм. Мортон, Каля, Ольтер. II. Молекулярные веса. Мортон, Пиirma (Emulsion polymerization of chloroprene. I. Mechanism. Morton Maurice, Cala J. A., Altier Mary W. II. Molecular weights. Morton Maurice, Piirma Irja), J. Polymer Sci., 1956, 19, № 93, 547—562; 563—577 (англ.; реф. нем., франц.)

Сообщение I. С целью выяснения топографии и механизма р-ции эмульсионной полимеризации (II) хлоропрена (I) исследована кинетика этой р-ции в присутствии различных эмульгаторов (Э) и солей в комбинации с измерением величины частиц в полученных латексах (методом адсорбционного титрования), растворимости I в р-рах Э и межфазного натяжения в исходных эмульсиях. В цел. среде скорость II практически одинакова в присутствии равных кол-в лаурата калия, казеинового мыла жирных к-т и децилбензолсульфоната Na (II) при наличии в системе определенного кол-ва перекисного инициатора ( $0,3\% \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  в расчете на I). Хранение в течение нескольких суток снижает скорость II, причем величина этого эффекта зависит от природы Э и pH среды. Растворимость I в 2%-ном р-ре II в 10 раз выше, чем в воде, и в 5 раз выше, чем в соответствующем цел. р-ре. Введение в воду  $0,2\% \text{II}$  практически не влияет на растворимость в ней I, но сильно снижает межфазное натяжение. Таким образом, значительное ускорение р-ции II в присутствии  $0,1\% \text{II}$  объясняется ее соллобилизацией I, а повышением стабильности частиц полимера. Скорость перемешивания полимеризуемой эмульсии влияет на кинетику II I, в особенности при малых кол-вах II. Скорость р-ции II (в расчете на 1 частицу) в отсутствие мицелл Э, но в присутствии готового латекса зависит от кол-ва инициатора. Авторы делают заключение, что II I не подчиняется полностью теории Харкинса — Смита, что в этом случае межфазная поверхность и води. фаза могут служить дополнительными активными участками образования частиц полимера и что в одной частице могут находиться одновременно несколько растущих радикалов.

Сообщение II. Методами вискозиметрии и в некоторых случаях осометрии изучались мол. веса эмульсионных полихлоропреновых каучуков, полученных II при  $-25, 0, 20$  и  $40^\circ$  в присутствии и отсутствии регулятора — *трет*-додецилмеркаптана (III), в зависимости от глубины II. Низкая скорость распада III позволила получать полимер с достаточно однородной длиной молекулярных цепей ( $80\,000 - 90\,000$ ) вплоть до высоких значений конверсии (K) мономера. Кривые характеристич. вязкости в зависимости от K, как правило, имеют максимум тем более резкий, чем меньше кол-во III, что связано с процессом структурирования цепей. При низких т-рах II удается получить растворимый каучук совсем без регулятора (при низких значениях K). В отличие от других полидиенов, полихлоропрен не обнуаживает колич. зависимости между кол-вом III и точкой гелеобразования, что авторы связывают с наличием двух возможностей образования поперечных связей: за счет вскрытия двойных связей и за счет отщепления HCl. Изучение изменений мол. веса каучука в процессе сушки и хранения при различных т-рах показало высокую скорость р-ции структурирования как в воздухе, так и в  $\text{N}_2$ , в особенности в отсутствие антиоксиданта.

А. Лебедев

8308. Развитие теории катционной полимеризации. Часть III. Некоторые энергетические соображения. Плесч (Development in the theory of cationic polymerization. Part III. Some considerations concerning energetics. Plesch Peter H.), Ricerca scient.,

1955, 25, Suppl., 140—153 (англ.; рез. нем., франц., итал.)

На основании энергетич. рассмотрения элементарных р-ций катионной полимеризации некоторых олефинов сделаны следующие заключения: 1. Р-ция иницирования катионной полимеризации только тогда экзотермична, когда кулоновская энергия образующейся ионной пары достаточно велика. 2. Преимущества комплексной к-ты как катализатора полимеризации над галогенводородами (за исключением HF) связаны с невозможностью образования комплексным анионом ковалентной связи, благодаря чему пара (ион карбоний-анион), в которую он входит, относительно стойкая. 3. Подобным образом объяснено образование красного масла, которое возникает только в р-циях углеводородов, катализируемых комплексным катализатором. 4. Образование линейного полиэтилена при катионной полимеризации этилена невозможно (что согласуется с опытным данными). 5. На основании линейности полиэтилена, образующегося при катионной полимеризации диазометана, предложен следующий механизм этой р-ции:  $\text{H}^+\text{BF}_3\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{N}_2 \rightarrow \text{BF}_3\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{N}_2^+$  (иницирование)  $\text{N}_2 = \text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{N}_2^+ \rightarrow +\text{N}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{N}_2$  (рост). 6. При полимеризации высших алкенов (за исключением изобутена) существенную роль может играть переход метильного иона  $\text{CH}_3^+$ . 7. Показано, что механизм р-ции обрыва при полимеризации изобутена с  $\text{BF}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{BF}_3\text{OH}^- \rightarrow \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$  (или  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 + \text{H}^+\text{BF}_3\text{OH}^-$  ввиду эндотермичности невозможен, хотя с другими мономерами и галлоид-металлами эта р-ция может происходить. 8. Для катионной полимеризации стирола в толуоле с образованием олигомеров с толильными конечными группами термич. расчеты позволяют сделать выбор между двумя различными механизмами образования этих групп в пользу р-ции:  $-\text{CH}_2-\text{CH}^+ \text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \rightarrow -\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{CH}^+\text{C}_6\text{H}_5$  или  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{CH}^+\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow -\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{CH}^+\text{C}_6\text{H}_5$ . Часть II см. РЖХим, 1954, 49606. Резюме автора

8309. О полимеризации этилена при нормальном давлении под действием цинк- и натрий-алкилов. Ниницеску, Хух, Хух (Über die Normaldruck-Polymerisierung des Äthylens durch Zink- und Natrium-Alkyle. Nenitzescu C. D., Huch Ciresica, Huch A.), Angew. Chem., 1956, 68, № 13, 438 (нем.)

Высказано предположение о том, что  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , применяемый в качестве катализатора при полимеризации этилена при нормальном давлении, реагирует в ходе р-ции с  $\text{TiCl}_4$  с образованием титанорганич. соединений, которые и являются собственно катализаторами полимеризации. Показано, что при замене  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  на  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{NaC}_2\text{H}_5$  или  $\text{iso-C}_5\text{H}_{11}\text{Na}$  также образуются эффективные катализаторы, что, по мнению авторов, подтверждает высказанное предположение.

А. Праведников  
8310. Изменение распределения полимерных молекул по размерам при ультразвуковой деполимеризации метилового эфира полиметакриловой кислоты. Шмид, Шнейдер, Хенглейн (Die Veränderung der Polymer-Einheitlichkeit beim Ultraschall-Abbau von Polymethacrylsäuremethylester. Schmid G., Schneider Ch., Henglein A.), Kolloid-Z., 1956, 148, № 1-2, 73—75 (нем.)

Исследовалось изменение кривой распределения макромолекул по размерам при озвучивании (частота ультразвука 175 кГц) бензойного р-ра узкой фракции метилового эфира полиметакриловой к-ты со средним мол. в.  $1,95 \cdot 10^6$ . Установлено, что кратковременное озвучивание приводит к расширению кривой распре-

деления, т. е. к увеличению полидисперсности полимера. При дальнейшем озвучивании наблюдается обратный эффект (отмеченный в предыдущих исследованиях) — полидисперсность уменьшается, озвучивание приводит к монодисперсному продукту. Явление объясняется тем, что первоначально под действием ультразвука цепочкообразные молекулы разываются в самых различных местах, приводя к возникновению молекул разной длины. При длительном озвучивании сказывается наличие предельного размера макромолекул, не измельчаемых уже ультразвуком, что и является причиной возникновения монодисперсного продукта.

Б. Кудрявцев

8311. Характеристика привитых полимеров. Бланчетт, Нилсен (Characterization of graft polymers. Blanchette Joseph A., Nielsen Lawrence E.), J. Polymer Sci., 1956, 20, № 95, 317—326 (англ.; рез. франц., нем.)

Привитые полимеры получены полимеризацией стирола (I) в присутствии каучука GR-S (II) (инициатор — перекись бензоила); т-ра р-ции в ходе полимеризации постепенно повышалась с 95 до 180° (полимер А); в некоторых случаях синтезированный таким образом полимер нагревался в течение 10 мин. при 300° (полимер В). Из полученных полимеров фракционированием выделены привитые полимеры — II (растворимые и нерастворимые), ненасыщенность которых определялась или с помощью ИК-спектроскопии, или окислением двойных связей пербензойной к-той. Полученные в результате окисления полиглицерола обработаны водно-диоксигенным р-ром  $\text{HJO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (разрыв связи C—C в 1,2-гликольных группировках), что позволяет определить длину стирольных участков цепей. На основании полученных данных, предложена схема строения привитых полимеров I—II. Приведены также результаты механич. испытаний привитых полимеров, в частности указывается, что введение в полимер полистирольных участков смещает максимум, соответствующий II, на кривой механические потери — т-ра в область более высоких т-р (до —40° в случае полимера А и до —1° в случае полимера В); кроме того, на этой кривой появляется максимум при 100°, характерный для полистирола.

А. Праведников

8312. Кинетика полимеризации акрилонитрила в массе. Бамфорд, Дженкинс (Kinetics of bulk polymerization of acrylonitrile. Bamford C. H., Jenkins A. D.), J. Polymer Sci., 1956, 20, № 95, 405—409 (англ.)

Исследована кинетика фотополимеризации акрилонитрила (I) в массе при 60° (сенсibilизатор — ди-трет-бутилперекись  $\lambda > 3000 \text{ Å}$ ); показано, что после выключения света (глубина превращения 15%) скорость полимеризации в первые 60 сек. уменьшается вдвое. Указывается также, что полимеры, полученные при комнатной т-ре и нагретые до 60° в контакте с мономером, инициируют полимеризацию, причем скорость полимеризации очень велика в первые 60 сек. и затем резко уменьшается до незначительной величины. Полученные результаты указывают, по мнению авторов, на ошибочность предположения (РЖХим, 1956, 47196), что при полимеризации I в массе обрыв цепи происходит только при взаимодействии полимерного радикала с первичным радикалом.

А. Праведников

8313. Сульфостирола. Полимеры и сополимеры п-винилбензолсульфоната калия. Уайли, Рид (Sulfostyrenes. Polymers and copolymers of potassium p-vinylbenzenesulfonate. Wiley Richard H., Reed S. F., Jr.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 10, 2171—2173 (англ.)

Полимеры п-винилбензолсульфоната К (I) и совместные полимеры I с дивинилбензолом получены полимеризацией соответствующих мономеров в р-ре диметил-



формамида (II) при 89 и 109° до глубины превращения 91—94%; инициатор — *трет*-бутилпероацетат. Емкость полученных полимеров 2,03—4,18 м экв на 1 г. Водорастворимые полимеры I, приготовленные полимеризацией в *p*-ре II, имеют более высокую вязкость, чем аналогичные полимеры, приготовленные полимеризацией в воде. *p*-рах. I получен обработкой β-бромэтилбензола хлорсульфоновой к-той с последующим отщеплением HBr от полученного продукта спирт. *p*-ром КОН.

А. Праведников

**8814. Сульфостирола. Сульфостирольные катионообменные полимеры с различной емкостью из сополимеров стирола с сульфонамидостиролом, сшитых ди-(*n*-винилфенил)-сульфоном. Уайли, Шмитт (Sulfostyrenes. Variable capacity di-(*p*-vinylphenyl)-sulfone cross-linked sulfostyrene cation exchange polymers from styrene/sulfonamidostyrene copolymers. Wiley Richard H., Schmitt J. M., J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 10, 2169—2171 (англ.).**

Методом, описанным ранее (РЖХим, 1955, 18508), синтезированы полимеры *n*-сульфонамидостирола (I) и совместные полимеры I со стиролом (II), I с ди-(*n*-винилфенил)-сульфоном (III) и I с II и III (т-ра полимеризации 110°). При гидролизе этих полимеров получены катионообменные смолы с различной емкостью (1,46—5,45 мэкв/г) и различной степенью сшитости. III получен обработкой ди-(*n*-β-бромэтил)-фенил-сульфона (побочный продукт при синтезе I) спирт. *p*-ром КОН.

А. Праведников

**8815. Фенолалкильные смолы. I. Кинетика реакции между бисфенолом А и формальдегидом, катализируемой щелочью. Кобаяси, Исидзак (アルキルフェノール樹脂に関する研究. 第1報. アルカリ觸媒ビスフェノール A—ホルムアルデヒド樹脂の反応動力学的考察. 小林晴巳, 石崎猛雄.), 工業化学雑誌, Korô karaku dзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 8, 636—638 (япон.).**

Реакция между бисфенолом А (I) и HCHO (II) в присутствии NaOH при 40—70° (скорость *p*-ции определялась по расходу II) идет быстро и чувствительна к изменению *t*-ры и кол-ва NaOH. При молекулярном отношении I : II, равном 1 : 3, *p*-ция имеет 2-й порядок относительно II. При отношениях I : II, равных 0,25 и 0,5, *p*-ция имеет 2-й порядок только в мягких условиях. Энергия активации равна 14 ккал-моль.

Chem. Abstr., 1954, 48, № 20, 11894. Katsuya Inouye

**8816. О строении продуктов конденсации мочевины или тиомочевины с формальдегидом. II. Штаудингер, Крессиг, Вельцель (Über die Konstitution von Harnstoff- resp. Thioharnstoff-Formaldehyd-Kondensaten II. Staudinger H., Krässig H., Welzel G.), Makromolek. Chem., 1956, 20, № 1, 1—18 (нем.).**

Изучалось превращение продукта конденсации вида  $H_2NC(S)NH(CH_2NHC(S)NH)_x-CH_2OH$  I в циклич. соединение, содержащее группу  $-NCH_2NHC(S)NHCH_2$

II, которое происходит при нагревании при 125° в вакууме. При этом количественно отщепляется H<sub>2</sub>O и сохраняется степень конденсации. Показано, что не происходит дальнейшей конденсации I, а также не образуется азометилового производного. Мол. вес. I определен криоскопич. методом в *p*-ре капролактама, причем частичное отщепление H<sub>2</sub>O приводит к слишком сильному снижению *t*-ры замерзания. Циклизацией объясняется невозможность колич. этерификации I. Для II определен тем же методом мол. вес, который совпал с найденным по содержанию хлора в продукте *p*-ции II (конечная NH<sub>2</sub>-группа) с хлоралом. Показана также относительная устойчивость цикла в II. Аналогичные исследования проведены для продуктов конден-

сации мочевины с формальдегидом. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 51785. Н. Мотовилова

**8817. Линейные фенолформальдегидные полимеры — конденсация *n*-хлорфенола с формальдегидом. Берк, Крейвен, Розентал, Рутман, Стенвенс, Уэтерби (Linear phenol-formaldehyde polymers — condensation of *p*-chlorophenol with formaldehyde. Burke W. J., Craven W. E., Rosenthal Alex, Ruetman S. H., Stephens C. W. Weatherbee Carl), J. Polymer Sci., 1956, 20, № 94, 75—88 (англ.; рез. франц., нем.).**

При нагревании *n*-хлорфенола (I) с *сис*-триоксаном в *p*-ре *бис*-2-этоксиприлового эфира в запаянных трубках (катализатор — *n*-толуолсульфокислота, *t*-ра 125—175°) образуются растворимые фенолформальдегидные смолы (II) с высоким мол. весом (вискозиметрия в N<sub>1</sub>N-диметилформамиде). При избытке CH<sub>2</sub>O образуются частично нерастворимые II. Высокая конц-я I и CH<sub>2</sub>O способствует получению II с высокой степенью полимеризации, однако при недостатке *бис*-2-этоксиприлового эфира образуются нерастворимые II. Повышение *t*-ры и конц-й катализатора (от 0,4 до 10 г на моль I) приводит к увеличению мол. веса II. При замене III на CH<sub>3</sub>COOH образуются нерастворимые II. Смолы II получены также полимеризацией 4-хлор-2-гидроксиметилфенола и конденсацией эквимолекулярных кол-в 2,6-*бис*-(гидроксиметил)-4-хлорфенола и I в аналогичных условиях. При ацетилировании II уксусным ангидридом в *p*-ре пиридина образуются полимеры, содержащие одну ацетильную группу на остаток мономера, с *t*. размягчения 145—155°. ИК-спектры полимеров, полученных всеми тремя способами, аналогичны и имеют полосы поглощения при 11,55, 12,3 и 2,95—3,2 м, соответствующие 2,4,6- и 2,4-замещению в фенольном кольце и фенольным группам OH, т. е. II состоят из остатков I, связанных метиленовыми мостиками в *o*-положении. И. Тютюрский

**8818. Исправление к статье «Химия полимеризации капролактама». Херманс (Errata. Hermans), J. Appl. Chem., 1956, 6, № 1, 48 (англ.).**

K РЖХим, 1956, 54676.

**8819. Сшивание полиаминов посредством фосгенирования. Бранденбергер (Crosslinking of polyamines by phosgenation. Brandenberger H. a. n.), J. Polymer Sci., 1956, 20, № 94, 215—216 (англ.).**

При действии COCl<sub>2</sub> на полиаминополистирол получается светло-коричневый порошок, содержащий изоцианатные группы (полоса поглощения при 2260 см<sup>-1</sup>). Кол-во изоцианатных групп, определенное путем анализа на O, выше, чем из данных по кол-ву CO<sub>2</sub>, отщепляемого при гидролизе, т. е. продукт является частично сшитым амидными связями, присутствие которых подтверждено наличием полос поглощения при 1680, 1535 и 1310 см<sup>-1</sup>. Полифункциональные агенты (вода или полиамины при комнатной *t*-ре, полиспирты или поликарбонаты к-ты при повышенной *t*-ре) вызывают дальнейшее сшивание продукта. И. Тютюрский

**8820. Спектрометрическое исследование в инфракрасной области полимеризации некоторых высокомолекулярных продуктов, полученных из касторового масла. Штефанеску, Станеску (Studiul procesului de polimerizare prin spectrometrie în infraroșu al unor produși macromoleculari obținuți din uleiul de ricin. Ștefănescu D., Ștefănescu N.), Rev. Univ., C. I. Parhon "si Politehn. București. Ser. științ. natur., 1955, № 8, 73—82 (рум.; рез. рус., франц.).**

С помощью ИК-спектров показано, что при полимеризации касторового масла образуется полиэфир с линейной цепью. Этот полимер эластичен. При натяжении в радиальном направлении его поглощение увеличи-

сооб-  
илова  
ры —  
ерк,  
С. Я.  
ehyde  
with  
E.,  
Ste-  
lumer  
нем.)  
саном  
труб-  
тра  
альде-  
етрич.  
обра-  
ция I  
пепью  
токис-  
Повы-  
О с на  
замене  
толы II  
рокси-  
кол-в  
логич-  
ым ан-  
имеры,  
ок мо-  
ры по-  
анало-  
12,3 и  
ещению  
т. е.  
ми мо-  
орский  
изации  
а а с),

вается, полосы поглощения расширяются, а соответствующие максимумы сдвигаются к малым длинам волн.  
Резюме авторов  
8321. О кислотной деструкции целлюлозы. Линд-  
грен, Голнат (Über den Säureabbau der Cellulose. Lindgren Bengt O., Goliath Marit, Makromolek. Chem., 1956, 20, № 2, 101—110 (нем.; рез. англ.).

Изучено изменение вязкости различных препаратов целлюлозы при гидролизе в 0,5—2,5 н.  $H_2SO_4$  при 95—110°. Показано, что препараты, высушенные на воздухе до равновесной влажности или обезвоженные экстракцией р-рителем, значительно чувствительнее к действию к-ты, чем исходные препараты целлюлозы. Авторы считают, что причиной меньшей устойчивости высушенных препаратов является нарушение структуры волокна при высушивании. Из-за усадки при высушивании возникают большие внутренние напряжения в материале, морфологич. структура клеток разрушается и облегчается проникновение к-ты. Аналогичное разрушение структуры целлюлозы наблюдается и при ее набухании в щелочах.  
И. Слоним

8322. Влияние соляной кислоты на решетку хлопковой целлюлозы III в связи с определенным кристаллическим и распределением степеней полимеризации. Сигал, Нелсон (The effect of aqueous hydrochloric acid on the cotton cellulose III lattice and its implications concerning the determinations of crystallinity and leveling-off degree of polymerization. Segal Leon, Nelson Mary L., J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 18, 4626—4630 (англ.).

Хлопковая целлюлоза III, полученная обработкой хлопка безводной этиламинной с последующим удалением этиламина путем испарения, подвергнута обработке р-рами HCl различных конц-ий при 20—100°. Рентгенографич. исследования показали, что при обработке в кипящей воде целлюлоза III полностью переходит в целлюлозу I. Обработка же целлюлозы III р-рами 6 н. HCl при 100° предохраняет ее от обратного перехода в целлюлозу I. При использовании HCl более слабой конц-ии переход целлюлозы III в целлюлозу I происходит в меньшей степени, чем при кипячении с водой. Обработка целлюлозы III очень слабой HCl (0,1 н.) не предохраняет ее от перехода в целлюлозу I. А. Пакшвер

8323. Обмен дейтерия и  $O^{18}$  между водой и другими веществами. 3. Обмен дейтерия в коротких пептидах, А-цепи Сандера и в инсулине. Витт, Линдестрём-Ланг (Exchange of deuterium and  $^{18}O$  between water and other substances. 3. Deuterium exchange of short peptides, Sander's A-chain and insulin. Hvidt Aase, Linderstrøm-Lang K., Compt. rend. trav. Lab. Carlsberg. Sér. chim., 1955, 29, № 22-23, 385—402 (англ.).

Короткие пептиды (аланилглицин и лейцилтриглицин) и А-цепи инсулина (I) обменивают все свои атомы Н, связанные с атомами О и N, на дейтерий в 99,7%  $D_2O$  с  $\tau_{1/2} < 1$  мин. Нативный инсулин (II) при pH 3 обменивает 60 атомов Н быстро и 29—31 атомов — медленно (в том числе 6 с  $\tau_{1/2} = 1,4$  часа, 15 с  $\tau_{1/2} = 20$  час. и 8 еще медленнее); сухой твердый инсулин обменивает быстро 15 атомов Н; разность 60—45=15 соответствует числу ионных атомов Н, участвующих в образовании водородных связей в твердом белке и разрывающихся в р-ре. Различие обмена в I и II объясняется наличием в последнем дисульфидных мостиков, стабилизирующих структуру II. В р-ре 5,2 М мочевины константа скорости обмена II возрастает в 40 раз. Для медленно обменивающихся атомов Н в II теплота активации обмена составляет ~20 ккал/моль. Установленные различия в скоростях обмена сопоставлены авторами с особенностями

структуры инсулина. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 7415.

8324. Окислительные превращения целлюлозы. Каверзнев Е. Д. (Die oxydativen Umwandlungen der Cellulose. Kaverznewa Je. D.), Faserforsch. und Textiltechnik, 1954, 5, № 4, 174—178 (нем.). См. РЖХим, 1954, 30622.

8325. *n*-Оксибензоатные группы в лигнине осины *Populus tremula*. Смит (p-Hydrobenzoate groups in the lignin of aspen (*Populus tremula*). Smith D. C. C., J. Chem. Soc., 1955, July, 2347—2351 (англ.).

Изучены наличие и способ связи остатков *n*-оксибензойной к-ты (I) в растворимой в метаноле фракции лигнина осины (нативный лигнин) (II). Показано, что в II содержится ~10% I; вероятно, что I связана сложноэфирной связью с алифатич. ОН-группами лигнина. После гидролиза II (2,3 н. спирт. KOH, 24 часа) получено три фракции: а) нерастворимая в воде при pH 4, б) растворимая в воде при pH 4, но не растворимая в эфире и в) растворимая в воде при pH 4 и в эфире. Фракция (в) отличалась от (а) и (б) широкой полосой поглощения в УФ при 280 мμ. Из 300 мг фракции (в) было выделено кристаллическое из горячей воды 20,6 мг I, т. пл. 215—216° (после возгонки). Экстинкция (K) фракции (в) с максимумом поглощения при 280 мμ соответствовала 12,2% I, но эта величина могла быть завышена за счет других сходных с I соединений. Легкость, с которой I отщепляется от II, говорит в пользу сложноэфирной связи. При проверке скорости расщепления аналогичных типов связей на модельных соединениях скорость полураспада (1 н. NaOH, 18°) для метил-*n*-оксибензоата (17 мин.) и максимум поглощения в УФ (295 мμ) оказались одного порядка с теми же константами для II (39 мин. и 295 мμ) и совершенно отличными для *n*-ацетоксибензойной к-ты (1,2 мин. в 0,01 н. NaOH, 228 мμ). Сложноэфирный тип связи I с лигнином подтверждается характером кривой титрования II в начальной и конечной стадии его гидролиза щелочью, а также ИК-спектрами поглощения лигнина осины. Две полосы за счет валентных колебаний СО-связи (1694 и 1658 см<sup>-1</sup>) могут быть последовательно уничтожены путем соответствующих хим. р-ций: полоса при 1694 см<sup>-1</sup> исчезает после щел. гидролиза с 1 н. NaOH, а полоса при 1658 см<sup>-1</sup> после избирательного гидрирования с боргидридом натрия, что можно объяснить тем, что первая принадлежит сложноэфирному карбонилу, а вторая альдегидному или кетонному карбонилу. Е. Каверзнев

8326. На области высокомолекулярных соединений. Сообщение 72. Об образовании трехмера при реакции полифениленэтита с диалкоилдалканами. Корша В. В., Колесников Г. С., Соболева Т. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 2, 365—371. Исследована р-ция полифениленэтита (I) с бромистым метилом (II), 1,2-дибромтаном (III), 1,3-хлорбромпропаном (IV), 1,4-дибромбутаном (V) и 1,6-дибромгексаном (VI), взятыми в различных конц-ях, в присутствии безвод.  $AlCl_3$  (VII) (120°, 3 часа). I представлял собой искусств. смесь, состоящую из 2 образцов отдельно полученного I, имеющих мол. в. 11470 и 2140; мол. вес смеси был равен 5930 (по вязкости 3%-ного р-ра в  $C_6H_6$ ). Установлено, что при нагревании I с II—VI в присутствии VII образуется трехмер, кол-во которого зависит от природы и кол-ва взятого диалкоилдопроизводного. По своей сшивающей активности диалкоилдалканы могут быть расположены в следующий ряд:  $V < IV < VI < II < III$ . Выход трехмера во всех случаях возрастает с увеличением кол-ва «сшивающего» агента и при конц-ии последнего выше 8% мол. вес неустойчивого в р-цию растворимого I значительно падает, особенно при р-ции с III, II и IV. Это, очевидно, связано с тем, что р-ция трехмеризации протекает в два этапа: первый — обра-

зование поперечных связей между небольшим числом линейных молекул, в результате чего возникают разветвленные молекулы, которые уже далее превращаются в трехмер. Экспериментально установлено и подтверждено вычислениями, что при образовании трехмерных продуктов из смеси I различного мол. веса на образование трехмера в первую очередь расходуется более высокомолекулярная часть смеси I. Авторы отмечают аналогию в поведении макромолекул различной длины при образовании трехмера и при деструкции, где также в первую очередь оказываются склонными к изменению макромолекулы наибольшей длины. Сообщение 71 см. РЖХим, 1956, 7010. Е. Кронгауз

8327. Из области высокомолекулярных соединений. Сообщение 73. О некоторых двухкомпонентных смешанных полиамидах. Сообщение 74. О влиянии ароматических компонентов на свойства смешанных полиамидов. Сообщение 75. Об изменении свойств полиамидов в зависимости от количества водородных связей. Сообщение 76. О роли обменных реакций в процессе полиамидирования. Сообщение 77. О зависимости свойств алифатических полиамидов с четными звеньями от строения звена. Сообщение 78. О зависимости свойств алифатических полиамидов с нечетными звеньями от строения звена. Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 2, 372—379; № 3, 551—557; 558—562; 563—566; № 4, 756—761; 762—765.

Сообщение 73. Получены и исследованы бинарные системы смешанных полиамидов (ПА), образованные из  $\epsilon$ -капролактама (I) и солей гексаметилендиамина (Г) с адипиновой (АГ), азелаиновой (АзГ) и себадиновой (СГ) к-тами. Установлено, что с увеличением кол-ва второго компонента т-ра плавления понижается и проходит через минимум при содержании 80 мол. % I; растворимость смешанных ПА возрастает с понижением т-ры плавления. Лучшие всего растворимы продукты системы АзГ—I, затем СГ—I и АГ—I. Изменение свойств смешанных ПА авторы объясняют изменением числа водородных связей, которые могут образовывать не все амидные группы вследствие пространственных причин. Приведены схемы образования водородных связей в смешанных и однородных ПА. Предложен механизм р-ции образования смешанных ПА, являющийся частным случаем «гидролитич.» полимеризации I под влиянием активатора, которым являются соли Г и дикарбоновой к-ты. Последним этапом р-ции является поликонденсация макромолекул ПА различной длины. Смешанные ПА получают нагреванием смесей исходных в-в при 200—250° в токе  $N_2$ .

Е. Кронгауз

Сообщение 74. С целью изучения влияния ароматич. ядра на свойства ПА исследованы смешанные ПА, полученные: а) из адипиновой к-ты (II), Г и одного из ароматич. диаминов: *n*-(III), *m*-(IV) или *o*-фенилендиамина (V) или 2,4-толуиленадиамина (VI); б) из себадиновой к-ты (VII), Г и IV; в) из II, VII, IV; г) из II, VII, I и Г, взятых в постоянном соотношении, и IV — в изменяющихся кол-вах. Смешанные ПА, содержащие ароматич. компонент, обладают более низкими т-рами плавления, чем соответствующие однородные ПА. Кривые изменения т-р плавления смешанных ПА в зависимости от их состава проходят через минимум. Наибольшее понижение т-ры плавления дает V, затем VI, IV и III, что авторы объясняют строением этих диаминов. У всех исследованных систем не обнаружено соответствия между изменением растворимости и т-рой плавления. Введение в молекулу ПА ароматич. ядер приводит к образованию ПА с более высокой т-рой плавления, чем у соответствующих чисто алифатич. ПА. В статье приведены данные о т-рах плавления исследованных смешанных ПА, их растворимости в

крезоле, спирте, смеси спирта с  $CHCl_3$ , метилцеллюлозеве, этилцеллюлозеве,  $CHCl_3$ , циклогексане,  $C_6H_6$ .

Сообщение 75. С целью выяснения влияния кол-ва водородных связей на свойства ПА получены смешанные ПА из солей Г и II, VII, янтарной и азелаиновой к-там и I, взятых в различных сочетаниях. У смешанных ПА были определены мол. веса (равные ~17000), растворимости в различных р-рителях, исследованы зависимости т-р плавления от кол-ва состава систем, вычислено кол-во водородных связей. Показано, что смешанные ПА имеют значительную часть амидных групп, не связанных водородными связями с амидными группами соседних макромолекул. Такие амидные группы не оказывают влияния на т-ру плавления и другие свойства смешанных ПА.

Сообщение 76. Изучено поведение ПА различного строения при их совместном нагревании в расплаве. Нагреванием: а) полигексаметиленазелаинамида (VIII) и полигексаметиленсебаинамида, или б) VIII, полигексаметиленадипинамида и поликапролактама, получают ПА того же состава и свойств, что и при синтезе ПА из гексаметилендиаммонийазелаината (IX) и гексаметилендиаммонийсебаината в случае (а) и из IX, гексаметилендиаммонийадипината и I в случае (б). Результаты этих опытов доказывают наличие обменных р-ций (р-ций переамидирования) между отдельными молекулами ПА, приводящих к тому, что макромолекулы взятых в р-цию различных однородных ПА обмениваются составляющими звеньями и образуют новые макромолекулы ПА, содержащие эти звенья в одинаковой пропорции. Эти обменные р-ции, являющиеся составной частью поликонденсационного равновесия, протекают как по механизму ацидолиза или аминолиза (с участием концевых групп), так и по механизму амидолиза. Выказано предположение, что строение и состав макромолекул ПА, а также их фракционный состав определяются не кинетикой отдельных стадий процесса, а поликонденсационным равновесием. С. Виноградова

Сообщение 77. Изучалась зависимость свойств алифатич. ПА с четными звеньями от строения звена. Т-ра плавления ПА зависит от содержания амидных групп в звене и возрастает пропорционально увеличению кол-ва амидных групп. Эта зависимость может быть выражена ур-нием:  $y = 7x + 110$  (1), где  $y$  — т-ра плавления в °C,  $x$  — кол-во амидных групп в звене (мол. %) по отношению к кол-ву  $CH_2$ -групп. При помощи ур-ния (1) вычислены т-ры плавления ряда ПА и установлена хорошая сходимость вычисленных т-р плавления с наблюдаемыми. Вычислены также т-ры плавления некоторых еще не полученных ПА. Т-ра плавления не зависит от распределения метиленовых и амидных групп в составе звена макромолекулы, а зависит от их соотношения. Существенное влияние на т-ру плавления оказывает способность амидных групп ПА вступать во взаимодействие друг с другом с образованием водородных связей. У смешанных ПА, даже полученных из диамина и дикарбоновой к-ты с четными числами группы  $CH_2$ , не все амидные группы образуют водородные связи, что сказывается на т-рах плавления. В этом случае ур-ние (1) принимает вид:  $y = 7z + 110$ , где  $z = kx$ . Коэфф.  $k$  показывает, какая часть амидных групп связана водородными связями. Предлагается рассматривать все алифатич. полиамиды с прямой цепью как сополимеры этилена и изоциановой к-ты, имеющие строение  $(CH_2=CH_2)_x(CONH)_y$ . Р. Соколик

Сообщение 78. В развитие предыдущих работ рассмотрена зависимость свойств алифатич. ПА с нечетными звеньями от строения звена. Для ПА с нечетными звеньями, у которых исходный диамин либо дикарбоновая к-та, либо аминокислота имеют нечетное число  $CH_2$ -групп, ур-ние  $y = 7x + 110$  неприменимо, так



как не все амидные группы способны образовывать водородные связи. Т-ры плавления ПА, найденные экспериментально и вычисленные, не совпадают. Предполагается, что при удлинении молекул исходных в-в создаются более благоприятные условия для образования водородных связей между амидными группами. Р. Соколик 8328. Из области высокомолекулярных соединений.

Сообщение 79. О продуктах поликонденсации диальдегидов и diketонов с диаминами и гликолями. Сообщение 80. Об одном из случаев миграционной сополимеризации. Коршак В. В., Виноградова С. В., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 5, 925—929; 930—933

Сообщение 79. С целью выяснения возможности получения линейных полимеров исследовано взаимодействие диацетила (I), ацетилацетона (II), пировиноградной к-ты (III) и терефталового диальдегида (IV) с гексаметилендиаминном (V), а также IV с этиленгликолем (VI) и гексаметиленгликолем (VII). Р-цию V с I—IV проводят при соотношении исходных в-в 1:1. Реакционную смесь сначала нагревают в токе  $N_2$ , после чего нагревание продолжают в вакууме (1—2 мм). Показано, что взаимодействие V с I—IV приводит к получению низкомолекулярных полимеров, построенных по одному типу. Перечисляются исходные в-ва, т. пл. в °C, внешний вид и растворимость продукта конденсации: V, IV, 188—192, прозрачное, красноватое твердое в-во, в органич. р-рителях не растворяется; V, I, не плавится, твердое в-во темного цвета, растворимо в смеси спирта с  $CHCl_3$ ; V, II, вазелиноподобен, густая, вязкая, красная масса, растворима в смеси спирта с  $CHCl_3$ ; V, III, 76—85, твердое, темное в-во, растворимое в смеси спирта с  $CHCl_3$ . Взаимодействие IV с VI приводит к образованию циклич. диацетата  $n-OCH_2CH_2OCH(C_6H_4)CH_2OCH_2CH_2O$ , т. пл. 79—80°. IV с VII реагирует с образованием эластичной резиноподобной массы, не растворимой в органич. р-рителях, представляющей собой трехмерный полиацеталь, в котором фениленовые группы играют роль мостиков, связывающих отдельные полиацетальные цепи. Увеличить растворимость этого полиацетала за счет модификации его октиловым спиртом не удалось.

Сообщение 80. Исследована возможность образования полимеров путем присоединения V, VI, 1,3-диаминопропанола-2 (VIII) к диметакриловому эфиру VI (IX), диметакриловому эфиру VII (X), диакриловому эфиру VI (XI). Показано, что IX—XI способны вступать в р-цию совместной полимеризации с диаминами, гликолями, аминоспиртами, образуя линейные или трехмерные в-ва, представляющие собой полиэфиры, в цепи которых содержатся простые эфирные или аминогруппы, чередующиеся со сложно-эфирными. Предложено обозначать этот тип р-ции, характеризуемый наличием перехода атома Н при каждом реакционном акте, термином «миграционная сополимеризация» (Коршак В. В., Грибова И. А., Докл. АН СССР, 1952, 82, 397). Р-цию V, VI и VIII с IX—XI проводят в отсутствие воздуха (в  $N_2$  или в вакууме), в присутствии небольшого кол-ва ингибитора. Продукты, полученные при 50° (80 час.), прозрачные, бесцветные пластичные в-ва, хорошо растворимые в  $CH_3COOH$ , в смеси спирта и  $CHCl_3$ . При 100 и 150°, образование растворимых продуктов наблюдалось лишь на первых этапах р-ции. Продолжительное нагревание приводит к образованию трехмера за счет вступления в р-цию второго атома Н аминогруппы. Сополимеризацию VI с IX и XI проводят при 50 и 110° (140 час.) в присутствии 2,5 или 5% (от веса VI) гликолята Na. Продукты р-ции — прозрачные, жидкие, хорошо растворимые в-ва. Взаимодействием VIII с IX и XI (110°, 30 час., катализатор Na-

алкоголят VIII) получают прозрачные, твердые, несколько эластичные, слегка окрашенные в-ва, не растворимые в органич. р-рителях. С. Виноградова 8329. Из области высокомолекулярных соединений.

Сообщение 81. О смешанных полиамидах, содержащих глутаровую и пимелиновую кислоты. Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 5, 934—941

С целью более детального изучения влияния дикарбоновой к-ты с нечетным числом атомов С в молекуле на свойства смешанных полиамидов (I) были исследованы бинарные системы I, содержащие соли гексаметилендиамина (II) с глутаровой (III) или пимелиновой (IV) к-тами и имеющие вторым компонентом соль II с адипиновой, азелаиновой или себадиновой к-тами (III и IV к-ты). Показано, что миним. т-рами плавления обладают системы, содержащие 60 мол. % компонента с нечетным числом атомов С в молекуле. Низкие т-ры плавления в случае I из нечетночленных дикарбоновых к-т объясняются тем, что не все амидные группы, находящиеся в цепи макромолекулы, способны образовывать водородные связи с амидными группами соседних цепей. Более низкие значения миним. т-р плавления у систем, содержащих III, а не IV, объясняются тем, что в случае III существует возможность образования меньшего кол-ва водородных связей. Наименьшее значение минимума т-ры плавления приходится на систему, содержащую две нечетночленных дикарбоновых к-ты. Рассмотрен вопрос о влиянии взаимного расположения макромолекул I на кол-во водородных связей, образуемых амидными группами, и показано, что кол-во водородных связей сильно варьирует с изменением взаимного расположения макромолекул I. Высказано предположение о возможности изменения содержания водородных связей у I в результате холодной вытяжки. I на основе III и IV представляют собой белые, непрозрачные, слабо растворимые в спирте в-ва, образующие из расплава волокна, обладающие способностью к холодной вытяжке. С. Виноградова 8330. Из области высокомолекулярных соединений.

Сообщение 82. О 2,4,5-триизопропил- $\alpha$ -метилстироле. Коршак В. В., Матвеева Н. Г., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 5, 942—944

На примере 2,4,5-триизопропил- $\alpha$ -метилстирола (I), исследована способность к полимеризации замещ. стирила, содержащего заместителей непосредственно в винильной группе. Отсутствие способности к радикальной и ионной полимеризации I авторы объясняют пространственными препятствиями, обусловленными как эффектом экранирования, так и эффектом блокирования двойной связи винильной группы двумя заместителями (Коршак В. В., Матвеева Н. Г., Докл. АН СССР, 1952, 85, 797; Ж. общ. химии, 1952, 22, 1173). Из 30 г 1,2,4-триизопропилбензола, 15 г хлористого ацетила и 25 г  $AlCl_3$  в 100 мл тетрахлорэтана получают 2,4,5-триизопропилацетофенон (II), выход 62,1%, т. тип. 156—162°/25 мм, т. пл. 106—107°. Взаимодействием 20 г II, 40 г  $CH_3I$  и 18 г натриевого песка в 200 мл эфира (для активирования р-ции добавляют 1 мл сп.) получают I, т. кип. 110—111°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,4870,  $d_4^{20}$  0,863. С. Виноградова 8331. Из области высокомолекулярных соединений.

Сообщение 83. Синтез полициклоалкиленалкилов. Коршак В. В., Колесников Г. С., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 6, 1090—1094

Описан синтез полимеров нового типа — полициклоалкиленалкилов (I) гидрированием полифениленметила, полифениленэтила (II), политолиуленэтила, полидифениленэтила, политетралиленэтила, полинафтиленэтила в присутствии скелетного Ni под давлением при 180° в отсутствие или в присутствии р-рителя (цикло-

гексан (III), или смесь III с  $C_6H_6$ ) Мол. вес. I мало отличается от мол. веса исходных полиариленакилов (IV). Найдено, что ослабление окраски IV при гидрировании происходит быстрее, чем возрастает степень гидрирования. На основании сравнения спектров поглощения II, полициклогексилена (V), 1,2-дифенилэтана и бис-( $\beta$ -фенилэтил)-бензола авторы предполагают, что окраска I является следствием накопления большого числа фениленовых групп в цепи полимера. Гидрирование отдельных фениленовых групп в IV может привести к тому, что цепь IV будет разделена циклогексильными группами или цепями из таких групп на короткие полиариленакиловые цепочки, вследствие чего взаимное влияние фениленовых групп внутри цепи, приводящее к появлению окраски, будет ослаблено или даже сведено на нет. Дегидрирование V селеном приводит к получению исходного II, который при окислении дает терефталевую к-ту. С. Виноградова

**8332. Из области высокомолекулярных соединений.**

**Сообщение 84.** Поликонденсация 1,2-дихлорэтана с толуолом. Колесников Г. С., Коршак В. В., Соболева Т. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 6, 1095—1099

Исследована поликонденсация дихлорэтана (I) с толуолом (II) в присутствии  $AlCl_3$  (3 мол. % от II). Наряду с образованием политолуилена (III) при поликонденсации I с II образуются и низкомолекулярные продукты, главным образом дитолуилан (IV) и бис-(3-толилэтил)-толуол (V). С уменьшением избытка II мол. вес III возрастает, достигая максим. значения при небольшом избытке I; образование трехмера наблюдается только при избытке I. Деструктивное окисление III, IV и V разб.  $HNO_3$  ( $d$  1,1) под давлением приводит в случае III к получению триметиновой, изофталевой (VI) и терефталевой (VII) к-т, а в случае IV и V — к образованию VI и VII, и авторы считают, что III содержит в своем составе звенья, в которых алифатич. заместители находятся друг к другу в мета- или пара-положениях. Основным типом звена является, по-видимому, звено, в котором заместители находятся в положении 1,3,5, что и является причиной затрудненного образования трехмера при поликонденсации I с II (вследствие пространственных препятствий к дальнейшему замещению). С. Виноградова

**8333. Из области высокомолекулярных соединений.**

**Сообщение 85.** Поликонденсация 1,2-дихлорэтана с о-дихлорбензолом. Колесников Г. С., Коршак В. В., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 6, 1100—1106

С целью выяснения влияния положения заместителей в диамец. производных  $C_6H_4$  на течение поликонденсации их с 1,2-дихлорэтаном (I) в присутствии  $AlCl_3$  исследована р-ция I с о-дихлорбензолом (II). При конц.-ях  $AlCl_3$  до 6 мол. % II ведет себя как бифункциональное соединение и продукты максим. мол. веса с максим. выходом образуются при соотношении I : II равном 1 : 1. При избытке II при малой конц.-и  $AlCl_3$  поликонденсация не имеет места; повышение конц.-и  $AlCl_3$  приводит к образованию поли-(дихлорфенилен)-этана (III), мол. вес которого возрастает с увеличением конц.-и  $AlCl_3$ . При избытке I и малой конц.-и  $AlCl_3$  выход III невелик (11,7%); выход полимера и его мол. вес увеличиваются с повышением конц.-и  $AlCl_3$ . При достижении определенной конц.-и  $AlCl_3$  наблюдается образование значительного кол-ва трехмерного полимера, причем мол. вес растворимого полимера понижается, что авторы объясняют протеканием трехмеризации, в первую очередь, за счет наиболее длинных молекул; одновременно понижается выход симметричного тетрахлордифенилэтана. Пониженное содержание Cl в III авторы объясняют р-цией перераспределения галогена под влиянием  $AlCl_3$ . Строение III было доказано де-

структивным окислением разб.  $HNO_3$  ( $d$  1,1) при 220—250° и 65—80 ат; удалось выделить к-ту с т. пл. 196—198°, которая, очевидно, является 4,5-дихлорфталевой к-той, на основании чего авторы приписывают III строение поли-(3,4-дихлорфенилен-1,6)-этана. Из дитолулата, полученного при вакуум-перегонке продуктов р-ции I с II, выделен 3,4,3',4'-тетрахлордифенилэтан (IV), т. пл. 97—98° (из  $CH_3OH$ ); окислением IV при помощи  $CrO_3$  в лед.  $CH_3COOH$  получена 3,4-дихлорбензойная к-та, т. пл. 195—196°. С. Виноградова

**8334. Из области высокомолекулярных соединений.**

**Сообщение 86.** Об определении молекулярных весов полиамидов по вязкости из растворов в крезоле и метаноле. Коршак В. В., Павлова С. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 6, 1107—1121. Изучена зависимость вязкости разб. р-ров смешанного полиамида (I) в крезоле (II) и  $CH_3OH$  (III) от мол. веса I, которая выражается ф-лами:  $[\eta] = 0,29 \cdot 10^{-6} \cdot M^{1,3}$  или  $[\eta] = 8,58 \cdot 10^{-6} \cdot M - 0,0551$  в II и  $[\eta] = 5,2 \cdot 10^{-6} \cdot M^{0,9}$  или  $[\eta] = 1,55 \cdot 10^{-6} \cdot M + 0,0084$  в III. Показано, что степенная ф-ла лучше выражает зависимость между вязкостью р-ра и мол. весом растворенного полимера, чем ф-ла Штаудингера с постоянным членом  $[\eta] = KM + J$  (Ber., 1930, 63, 222, 721). Вязкость I определяли в вискозиметре Оствальда при  $20 \pm 0,005^\circ$ , при конц.-ях от 0,08 до 5 г/л. Молекулы I и II сильно вытянуты ( $\alpha = 1,3$ ), а в III скручены в клубок ( $\alpha = 0,9$ ). Это подтверждается данными, полученными ранее при изучении диффузии и седиментации в ультрацентрифуге. Е. Кропгауз

**8335. Из области высокомолекулярных соединений**

**Сообщение 87.** О смешанных полиамидах, содержащих в своем составе остатки некоторых аминокислот. Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 1, 98—102

Исследованы бинарные системы смешанных полиамидов (ПА), полученных на основе  $\omega$ -аминоэнантовой (I),  $\omega$ -аминопеларгоновой (II) или  $\omega$ -аминоундекановой (III) к-т и солей гексаметилендиамина с адипиновой, азеланиновой или себадиновой к-тами, а также смешанных ПА из  $\omega$ -капролактама и I или II. Смешанные ПА, содержащие в своем составе  $\omega$ -аминокарбоновые к-ты, представляют собой белые, непрозрачные, роговидные в-ва, способные к волокнообразованию, растворимые в феноле, крезоле, конц. минер. к-тах,  $HCOOH$ , спирте. Наибольшей растворимостью в каждой системе обладают смешанные ПА, имеющие наименьшие т-ры плавления. Кривые измерения т-р плавления смешанных ПА в зависимости от состава смеси исходных в-в проходят через минимум; положение минимума не является постоянным, а несколько колеблется в зависимости от природы исходных в-в. Т-ры плавления смешанных ПА, содержащих в своем составе I, лежат выше, чем т-ры плавления смешанных ПА на основе II. Самыми низкими т-рами плавления обладают смешанные ПА на основе III. С. Виноградова

**8336. Синтез и полимеризация тиоэфиров метакриловой кислоты.** Котю М. М., Киселева Т. М., Подгорская К. С., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 2, 475—476

Впервые синтезированы тиофениловый (I) и тиобензиловый (II) эфиры метакриловой к-ты (III) (III—к-та) взаимодействием хлорангидрида III с тиофенолом (IV) и бензилмеркаптаном (V), растворенными в 5%-ном  $NaOH$ . Из 10 г IV и 10,5 г хлорангидрида III получают I, выход 56%, т. кип.  $106-107^\circ/4$  мм,  $117^\circ/8$  мм,  $n_D^{20}$  1,5785,  $n_D^{20}$  1,5774; из 12,5 г V и 10,5 г хлорангидрида III получают II, выход 48%, т. кип.  $119-120^\circ/4$  мм,  $130^\circ/6$  мм,  $n_D^{20}$  1,5681. Аналогичным образом синтезированы фениловый и бензиловый эфиры III. Изу-

цена полимеризация указанных выше эфиров III и показано, что I и II легко полимеризуются. Г. Колесников 8337. Синтез и полимеризация виниловых эфиров сульфокислот. Сауэр, Вильсон (Synthesis and polymerization of vinyl sulfonates. Sauer J. C., Wilson J. D. C., J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 14, 3793—3795 (англ.))

Описано получение мономерных виниловых эфиров сульфокислот (BC) винилированием сульфокислот ацетиленом в диоксане или дибутиловом эфире в присутствии  $HgO$  в качающемся автоклаве при 50—60°, 7—18 ат, выход 50—75%. BC выделены тщательной перегонкой и охарактеризованы данными элементарного и спектрального анализов, водородным числом и числом омыления. Получены (перечисляются мономер, выход в %, т. кип. в °C/мм,  $n_D^{25}$ ): виниловый эфир метансульфокислоты (I) (3 часа, 60°, 16—47 ат), 71,36/1, 71/40, 1,4273; виниловый эфир бутансульфокислоты, —98—98,2/15,1, 4390; виниловый эфир бензолсульфокислоты (II) 53,95/0,5—101/1,5, 1,5161,  $d_4^{25}$  1,2263; виниловый эфир *n*-толуолсульфокислоты, 57, 106,2—107,5/0,3, 1,5187. Показано, что I полимеризуется в эмульсии и образует сополимеры с винилацетатом, акрилонитрилом, стиролом, метилметакрилатом, метилакрилатом и аллилдиднацетатом; увеличение содержания I в сополимерах приводит к понижению *т-ры* размягчения. II полимеризуется в присутствии динитрила 1,1-азодициклогексанкарбоновой к-ты и  $BF_3 \cdot CH_3OH$ .

И. Краковная 8338. О полимеризации и ее катализаторах. Сообщение III. Строение продуктов присоединения сульфоновых кислот к формальдегиду и продуктов реакции этих аддуктов с аминами. Бредерек, Бедер, Хёшеле (Die Konstitution der Sulfinsäure-Formaldehyd-Additionsverbindungen und ihrer Umsetzungsprodukte mit Aminen (III Mitteilung über Polymerisationen und Polymerisationskatalysatoren). Brederick Hellmut, Bäder Erich, Höschele Günther, Chem. Ber., 1954, 87, № 5, 784—788 (нем.))

Сняты УФ-спектры метилового эфира (I) *n*-толуолсульфиновой к-ты, *n*-толилметилсульфона (II) и *n*-толилсульфонкарбинола (III). Найдено сходство спектров II и III, показывающее, что продукты присоединения арилсульфиновых к-т к формальдегиду являются  $\alpha$ -окисульфонами, а не эфирами сульфоновых к-т. Это подтверждено и хим. превращениями. *n*-Толлилацетоксиметилсульфид (IV) и *n*-толилбензоксиметилсульфид (V) окисляются моноадреталевой к-той или  $H_2O_2$  в соответствующие ацетат (VI), т. пл. 77° (из эф. или  $CH_3OH$ ), и бензоат, т. пл. 102—103° (из бал.-петр. эф.). III. Омылением VI получить III не удалось; при р-ции VI с метиламином (VII) получен *N*-метил-*bis*-(*n*-толилсульфонметил)-амин, т. пл. 166—168° (разл. из диоксана), идентичный продукту, полученному р-цией III с VII. Р-цией Курциуса из этилового эфира (VIII) *n*-толилсульфонуксусной к-ты (IX) получена *bis*-(*n*-толилсульфонметил)-мочевина (X). Р-р 40 г *n*-толилтиогликолевой к-ты в 245 мл лед.  $CH_3COOH$  обрабатывают 80 г  $PbO_2$  и получают IV, выход 30%, т. кип. 150°/12 мм. В р-ре 0,25 моля тиокрезола в 75 мл  $CH_2Cl_2$  суспендируют 0,25 моля параформальдегида и при —15° насыщают  $HBr$ . После двухдневного стояния в холодильнике в присутствии хлористого кальция перегоняют и получают *n*-толилбромметилсульфид (XI), выход 55%, т. кип. 137—140°/14 мм. Окислением XI моноадреталевой к-той получают *n*-толилбромметилсульфон, т. пл. 89—90°. 0,135 моля XI и 0,166 моля  $C_6H_5COONa$  нагревают 6 час. при 140° в 80 мл кислоты, получают V, выход 70%, т. кип. 134°/0,005 мм, т. пл. 41°. Кипячением р-ра 9,8 г VIII и 3,3 г гидразингидрата в спирте получают гидразид

IX (XII), выход 73%, т. пл. 84° (из сп.). К охлажд. льдом р-ру 6 г XII в 25 мл I н. р-ра  $HCl$  прибавляют р-р 2 г  $NaNO_2$  в 5 мл воды, продукт извлекают эфиром и получают азид IX (XIII). Нагреванием XIII в сухом  $C_6H_6$  получают изонитрат, который при кипячении с водой переходит в X, т. пл. 183° (из сп.). Сообщение II см. РЖХим, 1956, 61770. Г. Сегаль 8339. Об определении пропониального числа по Песез.

Применение для анализа полиэтиленгликолей. Сезера (Sur la détermination de l'indice de propionyle, selon Pesez. Une application à l'essai des polyéthylène-glycols. S e z e r a t A.), Ann. pharm. franc., 1955, 13, № 7—8, 516—519 (франц.)

Для определения мол. веса полиэтиленгликолей по содержанию концевых OH-групп вместо фталоилирования предложено применять пропонилирование по Песез (РЖХим, 1956, 51199) при ~20°, причем избыточный пропониновый ангидрид связывают анилином. Рассчитанные по пропониальным числам величины мол. веса образцов полиэтиленгликолей (мол. в. от 200 до 4000) хорошо согласуются с величинами, найденными другими методами. Л. Песин

8340. Успехи химии синтетических гетероцепных полиамидов. Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Матвеева Н. Г., Успехи химии, 1956, 25, № 4, 419—485

Обзор исследований в области синтетич. гетероцепных однородных и смешанных полиамидов (ПА). Рассмотрены вопросы классификации ПА, способы их получения, хим. и физ. свойства ПА, области применения. Библ. 624 назв. С. Виноградова

8341. Термическое разложение моно-2-этилгексенового эфира полипропиленгликоля. Томас (The thermal decomposition of mono-2-ethylhexyl polypropylene glycol. Thomas J. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 23, 6107—6109 (англ.)

Исследовано термич. разложение (ТР) моно-2-этилгексенового эфира полипропиленгликоля (I) с мол. в. 1000 как в присутствии перекиси *трет*-бутила (II) или  $O_2$ , так и в их отсутствие. Скорость ТР I определяли по кол-ву летучих продуктов р-ции. Нагревание I при 338° в атмосфере  $N_2$ , свободного от  $O_2$ , приводит к образованию: а) газообразных продуктов —  $CH_3CHO$ ,  $CH_2O$ ,  $CH_3CH_2CHO$ ,  $CH_2=CHCH_3$ ,  $CO$ ,  $CH_3COCH_3$ , б) остаточного масла, мол. в. 700, содержащего карбонильные и гидроксильные группы и ненасыщ. связи. *N*-Фенил-1-нафтиламин не ингибирует ТР I при 338°. В продуктах ТР I при 260° содержится  $CH_3CHO$ ,  $CO$ ,  $CH_3COCH_3$ ,  $CH_2=CHCH_3$  в соотношениях несколько отличных, чем при ТР I при более высоких *т-рах*. При ТР I в присутствии 20 мол. %  $O_2$  при 241° образуются  $CH_3COH$ ,  $CH_3COCH_3$ ,  $CO$ ,  $CH_2=CHCH_3$  и остаточное масло, мол. в. 800. Нагревание I с II при 115° приводит к превращению ~ 4,5% I в низкокипящие продукты. Содержание в оставшемся масле карбонильных групп велико. Автор считает, что ТР I протекает по свободнорадикальному механизму. Образование карбонильных групп как при простом ТР I, так и в присутствии II, позволяет предположить, что при ТР I происходит образование неустойчивых радикалов за счет отнятия атома H от атома C, соседнего с простой эфирной связью. Поведение такого свободного радикала обусловлено легкостью разрыва простой эфирной связи, приводящего к образованию карбонильной группы. I получают полимеризацией окиси пропилена, инициируемой 2-этилгексеновым спиртом и катализируемой 2-этилгексеном Na. С. Виноградова

8342. Химия высокомолекулярных соединений и пластомеров. Шампетье (La chimie macromoléculaire et les plastomères. Champe t i e r G.), Bull. Soc. ingrs. civil. France, 1954, 107, № 1, 15—26 (франц.)

Рассмотрены теоретич. основы синтеза полимеров,



их классификация по принципу р-ции, лежащей в основе метода получения, по поведению при нагревании, и зависимость свойств высокомолекулярных соединений от их строения.

Т. Фабрикант  
8343. Исследования в области синтеза и превращения виниловых соединений кремния. Синтез винилалкилдихлорсиланов взаимодействием алкилдихлорсиланов с ацетиленом. Шостаковский М. Ф., Кочкин Д. А., Докл. АН СССР, 1956, 109, № 1, 113—116

Описан синтез винилалкилдихлорсиланов взаимодействием метил-(I) и этилдихлорсиланов (II) с  $C_2H_2$  при 170—180° в автоклаве в присутствии катализатора  $Pd/Al_2O_3$ . Из 86,3 г I, 0,8 г  $Pd/Al_2O_3$  (0,5% Pd) и 27—28 л  $C_2H_2$  (нагревание несколько часов) получен метилвинилдихлорсилан (III), выход 23%, т. кип. 88—92°/750 мм,  $n_D^{20}$  1,4270,  $d_4^{20}$  1,0870. Аналогично из 70 г II получены этилвинилдихлорсилан (IV), выход 30,5%, т. кип. 94—100°/89—90 мм, и побочный продукт  $C_2H_5(Cl)_2Si(CH_2)_2CH=CHSi(Cl)_2C_2H_5$ , т. кип. 140°/10,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4869,  $d_4^{20}$  1,1910. Другими катализаторами р-ции являются Ni, эфират  $BF_3$ , Pt/C. В случае Pt/C р-ция протекает при 180—200° и сопровождается образованием большого кол-ва смолистых продуктов. Из 90 г I, 0,3 г Pt/C (4% Pt) и 20—30 л  $C_2H_2$  (нагревание несколько часов) получен III, выход 3,2%, т. кип. 91°/742 мм,  $n_D^{20}$  1,4270,  $d_4^{20}$  1,0868. Аналогично из 90 г II получен IV, выход 3,6%, т. кип. 118,5—119,5°/748 мм,  $n_D^{20}$  1,4385,  $d_4^{20}$  1,0664. При уменьшении кол-ва Pt/C в 3 раза р-ция не происходит даже при 230°.

Г. Монарев  
8344. О некоторых  $\epsilon$ -алкилированных  $\epsilon$ -капролактамах. Сообщение I.  $\alpha$ -Метил- $\epsilon$ -капролактан. Шефлер, Цигенбейн (Über einige am Kohlenstoff alkylierte  $\epsilon$ -Caprolactame, I. Mitteilung.  $\alpha$ -Methyl- $\epsilon$ -caprolactam. Schäffler Alfred, Ziegenbein Willi), Chem. Ber., 1955, 88, № 9, 1374—1378 (нем.)

Бекмановской перегруппировкой 4-метилдихлоргексанон-(2)-оксида вперые получены  $\alpha$ -метил- $\epsilon$ -капролактан (I) в смеси с  $\epsilon$ -метил- $\epsilon$ -капролактоном (II) в соотношении 1:1,5. Для разделения I и II использовано различие в скорости омыления водн. р-ром NaOH и из 3000 г смеси изомеров, т. пл. 56—58°, получают 101 г I, т. пл. 97—98° (из лигр.). При окислении I  $KMnO_4$  в щел. среде образуется  $\alpha$ -метиладипиновая к-та, т. пл. 57° (из бзл.); окислением I при помощи конц.  $HNO_3$  получают  $\alpha$ -метилглутаровую к-ту, т. пл. 75—76°. Кипячением I и II с водой в присутствии конц.  $H_2SO_4$  получают  $\alpha$ -метил- $\epsilon$ -аминокапроновую к-ту, т. пл. 228—230° (из  $C_2H_5OH$ ), и  $\epsilon$ -метил- $\epsilon$ -аминокапроновую к-ту, т. пл. 210—211° (из  $C_2H_5OH$ ). Полимеры изомерных метил- $\epsilon$ -капролактамов — прозрачные в-ва. Введение  $CH_3$ -группы в  $\epsilon$ -капролактан повышает способность к полимеризации, а введение двух  $CH_3$ -групп в  $\beta,\delta$ -положения препятствует полимеризации в изученных условиях (10% воды, 0,1  $H_3PO_4$ , 250°, 14 час.).

И. Краковная  
8345. Новые фторированные уретаны. Оливерно, Савицкий (New fluorinated urethans. Oliverio Vincent T., Sawicki Eugene), J. Organ. Chem., 1955, 20, № 12, 1733—1737 (англ.)

Для исследования антиканцерогенной активности получено 30 новых F-производных карбаминной к-ты. Для производных 3-R'-4-R''  $C_6H_5NHCOOR$  приведены R', R'', выход в %, т. пл. °C (при R =  $CH_2CH_2F$ ): Cl, H, 40, 36—38; H, Cl, 60, 69,5—71; H,  $CH_3$ , 55, 64—65; H,  $OCN$ , 41, 88—89 (при R =  $CH_2CF_3$ ) Cl, H, 53, 37—38; H, Cl, 79, 72—73; 86, 90,5—91,5; H,  $OCN$ , 83, 84—85, а также 3- $CH_3$ -4-F $CH_2CH_2CONH$ - $C_6H_4N$  =

=  $NC_6H_4CH_3$ -2 (I), выход 50%, т. пл. 115—116°. В результате р-ции различных уретанов и альдегидов получены:  $RCH(NHCOOR')_2$ . Приведены R, выход в %, т. пл. °C (при R =  $CH_2CH_2F$ ): фурил, 51, 191—192; 2,4- $Cl_2C_6H_3$ , 68, 211; 3,4- $Cl_2C_6H_3$ , 50, 209—210; 4- $ClC_6H_4$ , 38, 214—215;  $CH_3O_2C_6H_3$ , 38, 180—181; 4- $CH_3C_6H_4$ , 56, 220; 2- $CH_3OC_6H_4$ , 27, 203;  $C_6H_5CH_2$ , 60, 177—178;  $C_6H_5CH_2CH_2$ , 44, 163—164;  $\alpha$ - $C_{10}H_7$ , 48; 208—210 (при R' =  $C_2H_5$ ); 4- $ClC_6H_4$ , 62, 197—199; 4- $CH_3C_6H_4$ , 77, 198—199;  $C_6H_5CH_2CH_2$ , 48, 131—132;  $\alpha$ - $C_{10}H_7$ , 73, 207—208 (при R' =  $CH_2CF_3$ ); 69, 223—224,  $\alpha$ - $C_{10}H_7$ , 62, 218—219. При обработке уретанов галогенными ацилами получены  $ROCONHCOOR'$  (приведены R, R', выход в %, т. пл. °C): Cl  $CH_2CH_2$ ,  $CH_2F$ , 24, 59—61;  $C_2H_5$ ,  $CH_2F$ , 16,72—74;  $C_2H_5$ , 67, 78,5—79,5; F $CH_2CH_2$ ,  $C_6H_5CH_2$ , 80, 123,5—125,5, а также (F $CH_2CH_2CONH$ ) $_2$ - $C_2O_4$ , выход 13%, т. пл. 187—188°. В качестве промежуточного продукта синтеза I, при взаимодействии 4-амино-2,3-диметилазобензола и фосгена получен 2,3'-диметил-4-пцианатазоазобензол, выход 54%, т. пл. 59—60°, при р-ции же последнего с F $CH_2$ - $CH_2OH$  в качестве побочного продукта образуется N,N'-ди-4-(2,3-диметилазобензол)-мочевина, выход 16%, т. пл. 280—281 (из нитробензола).  $CF_3CH_2CONH_2$  получен в результате р-ции при 0—5°  $CF_3CH_2ONa$  (0,49 моля) и фосгена (5 молей), с последующей выдержкой смеси в течение 12 час., фильтрацией и, наконец, обработкой фильтрата в эфире  $NH_3$  (газ), выход 28%, т. кип. 120°/0—10 мм, т. пл. 28,5—30°. Приведено также описание синтеза N<sup>15</sup>-уретана (II): к 50%-ному водн. р-ру NaOH при охлаждении, добавлено 0,02 моля  $NH_4NO_3$  (содержащего 64 ат. % N<sup>15</sup>) в 2 мл воды и 20 мл эфира, а затем 0,03 моля  $ClCOOC_2H_5$ , смесь перемешивалась 1 час, насыпалась солью и экстрагировалась эфиром, выход II 93%, т. пл. 47—48°. Аналогичным образом получен N<sup>15</sup>- $\beta$ -фторуретан.

Р. Стерлин  
8346. О полимеризации анетолы йодом и получении трианетолы. Савицкий А. Я., Сысоева Т. Ф., Укр. хим. ж., 1956, 22, № 2, 197—199

Изучена полимеризация анетолы (I) в присутствии йода. Из продуктов р-ции выделены полимеры I с коэфф. полимеризации от 10 до 170, димеры I, выход 38—48% (метанетол, т. пл. 132° (из сл.) и изанетол, т. кип. 205—210°/0,7 мм), и тример I (трианетол), выход ~15%, т. кип. 238—248°/0,7 мм. Деметилированием трианетолы спирт. KOH (190—200°, 16—18 час.) получено в-во фенольного характера, выход 80%, т. пл. 78—82°, являющееся тримером анетолы и обладающее эстрагеновыми свойствами.

Г. Колесников

8347 Д. Рассеяние ультрафиолетового света нуклеиновой кислотой из вируса табачной мозаики. Гопкинс (Ultraviolet light scattering by tobacco mosaic virus nucleic acid. Hopkins George R. Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1954), Iowa State Coll. J. Sci., 1956, 30, № 3, 388—389 (англ.)

Рибонуклеиновая к-та (I) выделена из вируса табачной мозаики и подвергнута очистке. Измерена интенсивность видимого и УФ-света, рассеянного р-ром I под различными углами от направления падающего луча. В водн. р-ре мол. вес I 1,7·10<sup>6</sup>, молекулы имеют форму изогнутых стержней длиной 1620±100 Å. В р-рах, содержащих NaCl, уменьшается диссимметрия (отношение интенсивности света, рассеянного под углом 45° к интенсивности света, рассеянного под углом 135°), а следовательно, и длина молекул I. В р-ре, содержащем 0,3 M NaCl, величина диссимметрии достигает постоянного значения, не изменяющегося с возрастанием конц-ии соли. Если принять, что в присутствии NaCl молекулы I сохраняют свою форму, то их длина равна 1050±100 Å. Мол. вес I не зависит от конц-ии соли в р-рах, содержащих < 0,3 M NaCl,

но с увеличением конц-ии соли до 0,5 М молекулы I испытывают обратимую агрегацию, сопровождающуюся увеличением мол. веса на 30%. И. Верещинский

См. также разделы: *Каучук натуральный и синтетический. Резина и Синтетические полимеры. Пластмассы*

и рефераты: Физ. св-ва высокополимеров 9767. Кинетика и механизм полимеризации 7619, 8126, 8151, 9830. Синтезы высокомоп. в-в 8148, 8151, 8165, 9624, 9658, 9771, 9772, 9861, 9862, 9864, 9866—9868, 9875, 9886, 9896, 9899. Природн. высокомоп. в-ва 9581

## АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы А. И. Бусев, Ф. П. Судакос

8348. Аналитическая химия неорганических веществ в Японии за последние десять лет. Ко да ма (最近 10 年間の日本の無機分析化学: 小玉数信), 化学の領域, Кагаку-но реики, J. Japan Chem., 1956, 10, № 4, 25—32 (япон.)  
Обзор. Библ. 152 назв.

8349. Гомогенное осаждение. Ч ж э н Ю н с е н (均勻溶液中の沉淀作用 — 均勻沉淀 鄭用熙), 化学通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 8, 7—17, 22 (кит.)  
Обзор. Библ. 77 назв.

8350. О растворимости оксалатов кальция, стронция, бария, кадмия, меди и свинца в водных растворах нитрата калия. Ба б к и н М. П., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 4, 1025—1027

Изучена растворимость (Р) оксалатов Са, Sr, Ba, Cd, Cu и Pb в водн. р-рах  $\text{KNO}_3$  при комнатной т-ре. Результаты представлены в виде графиков и таблиц. Установлено, что Р указанных оксалатов увеличивается с повышением конц-ии  $\text{KNO}_3$ , которая в процессе исследования менялась в пределах 0,0—1,0 М. Р отдельных оксалатов в р-рах  $\text{KNO}_3$  тем меньше, чем меньше их Р в воде. Показано, что  $\text{KNO}_3$  повышает Р оксалатов Ba, Sr и Са слабее, чем  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Ю. Заверняев

8351. Определение растворимости  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ . Корейман И. М., Шеянова Ф. Р., Барышников М. Н., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 2, 365—370

Исследована растворимость (Р)  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  (I) радиометрич. методом с применением радиоактивного изотопа  $\text{Co}^{60}$ . Метод эксперимента сводится к получению насыщ. р-ра при данной т-ре и определению радиоактивности известного объема р-ра. Насыщению р-ра соответствует достижение р-ром постоянной радиоактивности после некоторого времени растворения. Ошибка при определении Р не превышала 2—3%. Определена Р I в воде в зависимости от т-ры в интервале 10—40°, в р-рах  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  при 13,5° и в р-рах  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  при 20°. Исследована зависимость Р от конц-ий электролитов. Показана зависимость Р I от ионной силы р-ров, от природы и колич. соотношения солей, содержащихся в р-рителе. Галогенсодержащие элементы повышают Р за счет комплексообразования. В присутствии одноименных ионов Р меньше, чем в воде. Найденны оптимальные условия осаждения Со р-ром  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ . Вычислено произведение активности I, равное  $1,5 \cdot 10^{-6}$ , рассчитаны средние коэфф. активности этой соли в водн. р-рах  $\text{KNO}_3$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Л. Васильев

8352. Определение произведения растворимости гидроокиси никеля. Д ж е н а, П р а с а д (Determination of the solubility product of nickel hydroxide. Jena P. K., Prasad B.), J. Indian Chem. Soc., 1956, 33, № 122—124 (англ.)

Изучена растворимость  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  в р-рах HCl и буферных р-рах  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (1:1). Произ-

ведение растворимости  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  в р-рах HCl  $K_p = 1,5 \cdot 10^{-16}$ . Наблюдающееся заметное расхождение в величинах  $K_p$  для различных конц-ий HCl может быть обусловлено, по мнению авторов, неполной диссоциацией  $\text{NiCl}_2$ . В буферных р-рах  $K_p = 1,0 \cdot 10^{-16}$ . Принимая во внимание выполненные ранее измерения  $K_p$   $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (Britton, J. Chem. Soc., 1925, 2110), авторы считают наиболее вероятной величиной  $K_p = 1,0 \cdot 10^{-16}$ .

Н. Евсеева  
8353. Исследование растворимости  $\text{AgCl}$  в медном электролите с использованием радионуклида  $\text{Ag}^{110}$ . К а т о, Та к э т а н и, Я м а м о т о (放射性同位元素  $\text{Ag}^{110}$  を用いた銅電解液中の  $\text{AgCl}$  の溶解度測定に関する研究. 加藤正夫, 武谷清昭, 山本達郎), 電気化学, Дзэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1955, 23, № 9, 441—445 (япон.; рез. англ.)

Измерена растворимость  $\text{AgCl}$  в электролите (Э), применяемом при электролитич. рафинировке меди. Для повышения чувствительности определения использовался радионуклид  $\text{Ag}^{110}$ . Растворимость  $\text{AgCl}$  в Э лежит в пределах  $1 - 7 \cdot 10^{-6}$  г  $\text{Ag}$  в 1 мл при содержании в нем Cu 40 г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  50—300 г/л и т-ре 30—70°. Это на ~20% ниже растворимости  $\text{AgCl}$  в воде. При добавлении у Э HCl до конц-ии 500 г/м<sup>3</sup> растворимость  $\text{AgCl}$  падает вследствие действия общего иона, а при содержании HCl выше 1000 г/м<sup>3</sup> — возрастает вследствие образования комплексного иона хлорида. При этом минимум растворимости  $2 \cdot 10^{-7}$  г/мл. М. Жихарев

8354. Исследование в области химического анализа с помощью гидроскопов. II. Относительная гигроскопичность осадков Al, Bi, Cu, Cd, Co, Ni, Cr и Fe в некоторых стандартных в-в. А м а н о (Al, Bi, Cu, Cd, Co, Ni, Cr, 及び Fe の諸沈澱並びに数種の基準物質の吸湿性について. 湿度天秤による化学分析の研究. 第2報. 天野勉), 日本化学雑誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 2, 199—201 (япон.)

Определена гигроскопичность некоторых в-в, используемых в весовом анализе. Следующие в-ва не гигроскопичны при соответствующих т-рах (в °C):  $\text{Al}_2\text{O}_3$  110,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  500,  $\text{CuO}$  900,  $\text{Cd}_3\text{P}_2\text{O}_7$  800,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  850,  $\text{Co}-\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтол 130,  $\text{Ni}$ -диметилглиоксимат 130,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  900,  $\text{BaCrO}_4$  400,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  750,  $\text{K}_2\text{O}$  160  $\text{K}(\text{J}(\text{O})_2)_2$  120,  $\text{HgO}$  комнатная т-ра,  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$  125,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  комнатная т-ра. Сообщение I см. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1952, 73, 53.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 19, 11126. К. Yamasaki

8355. Спектрофотометрическое исследование изменений окраски мурексиды в кислых растворах. Ра м а й а, Гу п т а, Ви ш н у (Spectrophotometric studies of the colour changes of murexide in acid solutions. Ramaiya N. A., Gupta S. L., Vishnu), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B—C)15, № 6, B328—B330 (англ.)

Максимум светопоглощения мурексиды (I) лежит при рН 6 при длине волны 530 мμ; при этой длине волны закон Бера соблюдается для конц-ий  $10^{-6} - 10^{-3}$  М. При рН > 6 светопоглощение р-ра I остается неизмен-

ным даже в течение 2 дней после смешивания р-ра I с буферным р-ром. При  $\text{pH} < 6$  со временем светопоглощение р-ра I падает. Добавление щелочи в кислый р-р не восстанавливает окраски р-ра. На основании определенных времени разрушения окраски наполовину грубо можно считать, что р-ция изменения окраски I — р-ция 1-го порядка, а константа р-ции  $K_1$ , зависящая от pH и конц-ии I, равна  $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ мин}^{-1}$ . Д. Кузнецов 8356. Изучение редокс-индикатора феноксазона.

Муса, Китагава (酸化還元指示薬フェノキサゾンの研究. 第1報. 武者宗一郎, 北川豊吉), Япон. хим. журн., 1955, 76, № 11, 1289—1291 (япон.).

8357. О некоторых аномалиях окислительно-восстановительных реакций. Тананаев Н. А., Ж. неорганич. химии, 1956, 1, № 1, 27—29

Описано несколько случаев отклонения от закономерностей, обусловленных разностью потенциалов.

1. При взаимодействии между  $\text{Ag}^\circ$  и  $\text{MnO}_4^-$  ион  $\text{Fe}^{3+}$  играет роль катализатора до тех пор, пока в смеси присутствует  $\text{Ag}^\circ$ ;  $\text{MnO}_4^-$  не восстанавливается  $\text{Ag}^\circ$ .

2. Р-ция между Zn и  $\text{MnO}_4^-$  идет в присутствии катализатора  $\text{Fe}^{3+}$ . 3. Р-ция между  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и  $\text{Ag}^\circ$  и Zn идут лишь в присутствии  $\text{Fe}^{3+}$ . 4. При нагревании р-ров, содержащих  $\text{HNO}_3$ , в момент выпаривания досуха образуются продукты окисления, потенциалы которых выше потенциала  $\text{NO}_3^-$ . 5. Для систем  $\text{Ag}^\circ/\text{Ag}^+$  и  $\text{Hg}^\circ/\text{Hg}^+$  потенциалы равны 0,80 и 0,85 в, а для  $\text{S}/\text{S}^{2-}$  — 0,51 в. Против ожиданий р-ция между  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{S}^{2-}$  протекает с образованием сульфидов. При «сверхбольших» конц-иях  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Hg}^{2+}$  р-ция частично протекает с образованием металлич. Ag, Hg и элементарной S. 6. Р-ция между  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  и  $\text{MnO}_4^-$  не идет, в то время как р-ция между  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  и  $\text{NO}_2^-$  (потенциал которого меньше, чем у  $\text{MnO}_4^-$ , на 0,54 в) протекает бурно. Т. Леви

8358. Титриметрическое изучение окислительно-восстановительных реакций. VIII. Окисление сульфатом четырехвалентного церия. Метод с этилендиаминсульфатом двухвалентного железа. Сингх, Сингх (Volumetric studies in oxidation-reduction reactions. VIII. Oxidation with ceric sulphate ferrous ethylenediamine sulphate method. Singh Balwant, Singh Sarwan), Analyt. chim. acta, 1956, 14, № 6, 505—508 (англ.; рез. нем., франц.)

Метод определения  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , KSCN,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , гидрохинона и пировиноградной к-ты основан на окислении этих в-в избытком  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  (I) и обратном оттитровывании непрореагировавшего окислителя р-ром этилендиаминсульфата 2-валентного железа (II) по ферроину (III). К навеске анализируемого в-ва добавляют избыток стандартного р-ра I и подкисляют смесь  $\text{H}_2\text{SO}_4$  почти во всех случаях до конц-ии 1—2 г-эке/л. При титровании роданида конц-ию  $\text{H}_2\text{SO}_4$  устанавливают между 4—6 г-эке/л. Смеси, содержащие  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , гидрохинон и пировиноградную к-ту, нагревают до 60°. Если смеси содержат  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  и KSCN, их нагревают ~10 мин., охлаждают, а затем титруют. К анализируемому р-ру добавляют избыток I и оттитровывают непрореагировавший окислитель р-ром II по III. Окисление перечисленных в-в р-ром I проходит согласно ур-ниям:  $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ ;  $2\text{Ce}^{4+} + \text{Cu}_2^{2+} \rightarrow 2\text{Ce}^{3+} + 2\text{Cu}^{2+}$ ;  $6\text{Ce}^{4+} + \text{CNS}^- + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{Ce}^{3+} + \text{CN}^- + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$ ;  $2\text{Ce}^{4+} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow$

$\rightarrow 2\text{Ce}^{3+} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ;  $2\text{Ce}^{4+} + \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ce}^{3+} + \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$ ;  $2\text{Ce}^{4+} + \text{O}_2^{2-} \rightarrow 2\text{Ce}^{3+} + \text{O}_2$ ;  $2\text{Ce}^{4+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow 2\text{Ce}^{3+} + 2\text{CO}_2$ ;  $2\text{Ce}^{4+} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{Ce}^{3+} + \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+$ ;  $2\text{Ce}^{4+} + \text{CH}_3\text{COCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ce}^{3+} + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2 + 2\text{H}^+$ . Сообщение VII см. РЖХим, 1956, 75229.

Н. Полянский 8359. Насыщенный раствор йодата бария как стандартный раствор в йодометрии. Ясуда, Ламберт (Saturated barium iodate solutions as iodometric standards. Yasuda Stanley K., Lambert Jack L.), Chemist-Analyst, 1956, 45, № 2, 50—51 (англ.)

~0,01 М р-р  $\text{JO}_3^-$  готовят с точностью до третьего знака насыщением воды  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при постоянной т-ре. 3,75 г  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , 5,8 г периодата К и 100 мл 85%-ного р-ра молочной к-ты растворяют в кристаллизаторе в 2 л воды. Через 48 час. кристаллы  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  отфильтровывают, промывают холодной водой, высушивают при 50° и измельчают до 100—325 меш. Насыщ. р-р  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$  получают при размешивании 0,1 г  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в 100 мл воды (1 час) при постоянной т-ре или пропусканием воды со скоростью 1 капля в сек. через бюретку на 50 мл, заполненную на ~10 см кашицей из  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и воды. Под бюреткой помещают термометр так, чтобы стекающий р-р капал на шарик с Hg. Нормальность (N) полученного насыщ. р-ра  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$  связана с т-рой (t) в пределах 20—35° ур-нием:  $N = 0,000271(t - 20) + 0,00881$ . Н. Чудинова

8360. О количественном определении бифталата калия. Итон (Note on precision assay of potassium biphthalate. Eaton Fred C.), Chemist-Analyst, 1956, 45, № 2, 49 (англ.)

При определении бифталата К по ранее описанному методу (Eaton F. C. и др., Chemist-Analyst, 1950, 39, 28) рекомендуется пользоваться стандартным р-ром буры не более 1 месяца вследствие постепенного уменьшения pH р-ра при стоянии. Н. Чудинова

8361. Новые химические реактивы. 1, 2, 3. Джонсон (New reagents in the fine chemical field. 1, 2, 3. Johnson W. C.), Chem. Prod., 1956, 19, № 7, 261—263; № 8, 313—315; № 9, 359—362 (англ.)

1. Обсуждаются новые реактивы, применяемые в тонких хим. работах. Особое внимание уделяется колориметрич. реактивам.

2. Обсуждаются комплексоны и их роль среди новейших аналитич. реактивов, а также азосоединения как аналитич. реактивы.

3. Описываются новые достижения в развитии методов исследования (спектрофотометрия), новые реактивы, применяемые в хроматографии, и новые титриметрич. стандарты. Обсуждается понятие «чистота хим. реактивов». Библ. 16 назв. Р. Сыркина

8362. 2-фурилтрифторацетон как аналитический реактив. Мак-Интайр, Берг, Кембелл (Evaluation of 2-furyltrifluoroacetone as an analytical reagent. McIntyre Russell T., Berg Eugene W., Campbell Dan N.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 8, 1316—1318 (англ.)

2-фурилтрифторацетон (I) в форме 10%-ного р-ра в 95%-ном  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  образует с  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  окрашенные осадки, растворимые в 1-бутаноле или метилизопропилкетоне. В 0,1 мл р-ра удается открыть капельным методом многие из перечисленных элементов в кол-ве 2—5 γ. Белые осадки, заметные на фоне черной капельной пластинки, образуют  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$  и  $\text{Zr}^{4+}$ . Видимых продуктов р-ции не дают щел. металлы, Ag<sup>+</sup>, Sb(3+), Bi(3+),  $\text{Hg}_2^{2+}$ , Sn<sup>2+</sup>, Tl<sup>+</sup>,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,



$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , хлорокомплексы  $\text{Pt}(4+)$ ,  $\text{Rh}(3+)$  и  $\text{Ir}(4+)$ . Комплексы металлов с  $\text{I}$  могут быть использованы для разделения малых кол-в этих металлов методами осаждения, экстракции и хроматографии на бумаге. Приводятся результаты разделения  $\text{Te}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  методом хроматографии на бумаге. Р-ры комплексов некоторых металлов в различных органич. р-рителях имеют характерные максимумы светопоглощения или флуоресценции, что позволяет разработать соответственно спектрофотометрич. или флуорофотометрич. методы их определения.  $\text{I}$  является хорошим осадителем для весового определения  $\text{Pd}$  и в этом отношении вполне может сравниться с диметилглиоксимом. Слабое влияние  $\text{Pt}$ ,  $\text{Rh}$  и  $\text{Ir}$  можно совершенно устранить пересаживанием или использованием явления маскирующего действия.

Ф. Судаков  
8363. Приготовление тиаоацетида и применение его в качестве ионного полумикроанализа. Дин Сюй-сянь, Чжу Го-ин, Гун Чжао-тун (Следствие этилового эфира и его в незначительном анализе. 丁緒賢, 朱綱英, 顧昭彤), 化学通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 3, 27—36, 26 (кит.)

8364. Хлорная кислота. Гуткнехт (Perchlorsäure. Guthknecht H. J.), Lab.-Praxis, 1956, 8, № 7, 81—82; № 8, 92—94 (нем.)

Приводятся физ. и хим. свойства хлорной кислоты  $\text{HClO}_4$ . Горячая к-та является окислителем, равным по силе хромовой смеси; не восстанавливается водородом в момент выделения, индиго,  $\text{H}_2\text{I}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$ , но восстанавливается  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}^-$  и в некоторых случаях  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Преимущества применения  $\text{HClO}_4$  для растворения аналитич. проб статей: 1) сильно выраженное окисляющее действие (все элементы, присутствующие в сталях, за исключением  $\text{Mn}$ , окисляются до высшей валентности), 2) сильно выраженное дегидратирующее действие, 3) при нагревании не окисляется, 4) легко растворяет высоколегированные и аустенитные стали и 5) большинство солей хорошо растворимы и бесцветны (не мешают колориметрированию). Описано применение  $\text{HClO}_4$  для растворения статей при их качеств. (открытие  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Cr}$  и  $\text{Ti}$ ) и колич. (весовое определение  $\text{Si}$ , весовое, титриметрич. и фотометрич. определение  $\text{P}$ ) анализе.

Г. Альтерзон

8365. Хромотроповая кислота как аналитический реактив. Сообщение 4. Определение титана в присутствии железа и ванадия. Шнайдерман С. Я., Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1956, 17, 197—203. Чугун или сталь (0,5 г) растворяют в 20 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 3), под конец растворения прибавляют 1—2 мл конц.  $\text{HNO}_3$  для разрушения карбидов и окисления железа. Охлажденный р-р переносят в мерную колбу емк. 50 мл и доводят до метки водой, переносят микропипеткой 1—2 мл р-ра (в зависимости от предполагаемого содержания  $\text{Ti}$ ) в мерную колбу емк. 50 мл и осторожно нейтрализуют 10%-ным аммиаком до слабощелочной р-ции, характеризующейся появлением медленно исчезающей муты; туда же прибавляют 1—2 мл 3%-ной аскорбиновой к-ты. Содержимое колбы встряхивают, прибавляют 1—2 мл 2%-ного р-ра хромотроповой к-ты, доводят буферным р-ром с рН 2—3,5 до метки, после чего измеряют интенсивность окраски р-ра. При рН 4,3—7,8 желтоокрашенное соединение  $\text{Ti}$  обладает максим. и постоянной величиной оптич. плотности. Оно перестает обеспечивать фторидом натрия при рН 4,7. Сообщение 3 см. РЖХим, 1955, 14251.

В. Сазанова

8366. К вопросу о применении антрахиноновой кислоты в химическом анализе. Яцимирский К. Б., Харитонов В. В., Тр. Ивановск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 5, 6—15

Ионы  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  не осаждаются количественно антрахиноновой к-той ( $\text{I}$ ) из ацетатных буферных р-ров с высокими значениями рН в отсутствие избытка  $\text{I}$ .  $\text{I}$  не осаждает перечисленные ионы из аммиачных р-ров. Неполнота осаждения связана с образованием комплексов с ацетат-ионом и аммиаком. При колич. определениях осаждение с помощью  $\text{I}$  целесообразно проводить из таких р-ров, в которых комплексобразование было бы выражено в незначительной мере и при наличии избытка осадителя. При использовании  $\text{I}$  в качестве аналитич. реактива следует вводить в исследуемый р-р посторонние соли ( $\text{NaNO}_3$ ) для создания высокой ионной силы р-ра; это повышает чувствительность р-ции осаждения. Из результатов определения растворимости антрахинонов в водн. аммиаке и ацетатном буферном р-ре вычислены произведения растворимости  $\text{MnR}_2$   $8,0 \cdot 10^{-10}$ ,  $\text{CoR}_2$   $1,2 \cdot 10^{-12}$ ,  $\text{NiR}_2$   $5,4 \cdot 10^{-13}$ ,  $\text{CuR}_2$   $1,3 \cdot 10^{-13}$ ,  $\text{ZnR}_2$   $3,1 \cdot 10^{-11}$ ,  $\text{CdR}_2$   $1,4 \cdot 10^{-10}$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{COO}$ ). В. Сазанова

8367. Комплексоны III как титранты. Борхерт (Maßanalyse mit Komplexonen III. Borchert Otto), Chem. Technik, 1956, 8, № 6, 337—340 (нем.)

Обзор. Библ. 19 назв.

8368. Определение тяжелых металлов с помощью этилендиаминтетрауксусной кислоты. Такамото (EDTA による重金属の定量. (予報). 高本進), 物性論研究, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 3, 178 (япон.)

8369. Использование комплексобразования для разделения и определения элементов методом экстракции. Алимари Н. П., Гибало Н. М., Вестн. Моск. ун-та, 1956, № 5, 55—59

Ацетилацетон ( $\text{I}$ ) и диэтильная соль этилендиаминтетрауксусной к-ты ( $\text{II}$ ) дают с различными элементами комплексные соединения различной стойкости. Ацетилацетонаты в противоположность комплексонатам хорошо экстрагируются органич. р-рителями, напр.  $\text{CCl}_4$ . Изучено поведение ацетилацетонатов  $\text{Fe}$ ,  $\text{Be}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$  и  $\text{Zn}$  при экстракции  $\text{CCl}_4$  в присутствии  $\text{II}$ .  $\text{Be}$  полностью экстрагируется  $\text{CCl}_4$  при рН 9. Для отделения  $\text{Be}$  от  $\text{Fe}$  к 15 мл р-ра (рН 2—3), содержащего  $\text{BeSO}_4$  и  $\text{FeCl}_3$ , в делительной воронке приливают 5 мл 15%-ного р-ра  $\text{I}$ , 7 мл 0,05 М р-ра  $\text{II}$ , 2 капли конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 7 мл  $\text{CCl}_4$ . Смесь встряхивают 5 мин. и отделяют органич. фазу; экстракцию повторяют дважды, приливая те же реактивы, за исключением  $\text{II}$ . К органич. фазе добавляют 20 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и 15 мл  $\text{HCl}$ , выпаривают водн. слой до половины,  $\text{Be}$  осаждают  $\text{NH}_4\text{OH}$  и определяют весовым методом в виде  $\text{BeO}$ .  $\text{Fe}$  экстрагируется практически полностью,  $\text{Fe}$  не экстрагируется. Для отделения малых кол-в  $\text{Co}$  от  $\text{Fe}$  исследуемый р-р нейтрализуют  $\text{NH}_4\text{OH}$  до рН 3—4, приливают 8—10 мл 0,05 М  $\text{II}$ , 5—6 мл 15%-ного  $\text{I}$ , 2,5 мл конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 7 мл  $\text{CCl}_4$  и встряхивают в делительной воронке 3—4 мин. Экстракцию повторяют дважды, добавляя те же кол-ва  $\text{I}$  и  $\text{CCl}_4$ . Указанным методом полностью отделяются от  $\text{Fe}$  не только  $\text{Co}$ , но и  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Zn}$  и  $\text{Mn}$ .

М. Пасманик

8370. Изучение экстракции комплексов металлов.

XIV. Разделение ацетилацетонатов металлов. Рюдберг (Studies on the extraction of metal complexes. XIV. The separation of metal acetylacetonates. Rüdberg Jan), Arkiv. kemi, 1956, 9, № 2, 95—108 (англ.)

Изучена экстракция ацетилацетонатов  $\text{La}$  ( $3+$ ),  $\text{Sm}$  ( $3+$ ),  $\text{Hf}$  ( $4+$ ),  $\text{Th}$  ( $4+$ ),  $\text{U}$  ( $4+$ ),  $\text{Pu}$  ( $4+$ ),  $\text{U}$  ( $6+$ ), из 0,1 М р-ра  $\text{NaClO}_4$  органич. р-рителями  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , метилизобутилкетона ( $\text{II}$ ) при различных рН и конц-ии ацетилацетона ( $\text{HAA}$ ) аq. Однократным экстрагированием  $\text{CHCl}_3$  при рН 4, ( $\text{HAA}$ ) аq = 0,05 М и  $\text{rAA} = 6$  ( $\text{AA}$  — конц-ия ацетилацетонат-иона)  $\text{Hf}$  ( $4+$ ),  $\text{U}$  ( $6+$ ) и 4-валентные актиниды отделяют от редкозем-

мельных элементов, которые в этих условиях сильно гидролизуются и не экстрагируются, а также от щел. и щел-зем. металлов. При больших pH степень экстракции Hf уменьшается вследствие гидролиза. От продуктов деления и U (6+) 4-валентные актиниды отделяют экстракцией  $\text{C}_6\text{H}_6$  в сильнокислой среде. Возможно также отделение Pu (4+) от Th (4+) и U (6+) экстракцией  $\text{CHCl}_3$  при pH 3,5, ( $\text{HAA}$ ) $\text{aq} = 0,006 \text{ M}$   $\text{pAa} = 7,5$  (в слой  $\text{CHCl}_3$  переходит 95% Pu и 5% Th или U) и отделение U (6+) от Th (4+) экстракцией I при pH 3,3, ( $\text{HAA}$ ) $\text{aq} = 0,02 \text{ M}$ ,  $\text{pAa} = 7,2$  (в слое I присутствует 60% U (6+) и 3% Th). В присутствии  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  степень экстракции U (6+) значительно снижается вследствие комплексобразования. Сообщение XIII см. РЖХим, 1956, 78392. Н. Чудинова

8371. Определение металлов методом экстракции. VIII. Экстракционно-фотометрическое определение железа с помощью антипирина. IX. Экстрагирование и фотометрическое определение висмута и сурьмы с помощью антипирина и йодида калия. Судо (抽出法による金属有機化合物の定量法の研究. 第8報. アンチピリンを用いての鉄の定量. 第9報. アンチピリンとKIによるSbおよびBiの定量. 須藤恵美子), 日本化学雑誌, Нихон катяку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, №, 9, 968—970; № 12, 1291—1294 (япон.)

VIII. Красное соединение, образующееся между Fe и антипирином в присутствии KSCN, экстрагируется органич. р-рителями. Это можно использовать для фотометрич. определения  $1\gamma$  Fe при 470 мμ. Наилучшим р-рителем служит смесь уксусноэтилового эфира с изобутиловым спиртом (4:1). Оптимальное значение pH — 2,5. Cu, Bi и Co мешают.

IX. Bi и Sb в кислом р-ре с KJ и антипирином образуют комплексы, растворимые в органич. р-рителях. После экстрагирования комплексов Sb и Bi  $\text{CHCl}_3$  фотометрически определяют Sb при 345 мμ (1—100  $\gamma$ ) и Bi при 500 мμ (1—50  $\gamma$ ). Сообщение VII см. РЖХим, 1956, 25962.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 9, 6032; № 19, 13014.

K. Yamasaki

8372. Удаление растворителей путем испарения в вакууме. Радин (Solvent removal by vacuum evaporation. Radin Norman S.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 4, Part 1, 542—543 (англ.)

Прибор для удаления летучих р-рителей без потери растворенного в-ва, принципа действия которого основан на перемешивании р-ра за счет вращения сосуда с исследуемым р-ром (РЖХим, 1956, 29511), видоизменен путем: 1) удаления вращающихся стоек, 2) применения обычного мотора, 3) одновременного удаления р-рителя из  $\leq 10$  пробирок и 4) введения устройства для непрерывной подачи р-ра. Приведена схема аппарата, работающего в условиях высокого вакуума и спец. холодильника для испарения при откачивании водоструйным насосом. Т. Леви

8373. Хроматография на бумаге. Нисбаси, Цуцуи (ペーパークロマトグラフィー. 石橋雅義, 筒井天尊), 化学, Kagaku, Chemistry (Kyoto), 1955, 10, № 3, 5—7 (япон.)

Обзор за 1953 г. Бюлл. 13 назв. Ф. Судаков

8374. Хроматография и качественный анализ неорганических ионов. Хань Вэй-Бин (無機離子色層法定性分析. 韓維屏), 化学世界, Хуасяж шидзе, 1955, № 9, 433—438 (кит.)

8375. Анализ неорганических соединений методом хроматографии на бумаге. Часть VII. Явление образования многозонных пятен. Поллард, Мак-Оми, Мартин, Харди (The analysis of inorganic compounds by paper chromatography. Part VII. A multiplespot phenomenon. Pollard F. H.,

McOmie J. F. W., Martin J. V., Hardy C. J.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4332—4337 (англ.)

На ряде примеров показано, что при разделении катионов способом хроматографии на бумаге двойные и более сложные многозонные пятна (МЗП) возникают тогда, когда анион, с которым связаны разделяемые катионы, отличается от аниона, присутствующего в подвижном р-рителе (ПР). При разделении анионов МЗП обычно возникают в тех случаях, когда работают с бумагой, недостаточно отмытой от загрязняющих ее катионов (главным образом Са и Mg). Выяснено, что причиной образования МЗП во всех подобных случаях является конкуренция за обладание катионом (соответственно анионом) между различными анионами (соответственно катионами), так как анионы и катионы далеко не всегда движутся раздельно, а в ряде случаев проявляют тенденцию к образованию ионных пар. Причиной же образования ионных пар являются малые значения констант диссоциации ряда солей. Присутствие комплексобразователя в ПР также может являться причиной образования МЗП, так как в этом случае (при недостатке в системе комплексобразователя) катион может двигаться одновременно не только в виде комплекса, но и в виде свободного катиона. Образование МЗП пятен катионов может быть подавлено введением в разделяемую смесь или в ПР избытка одного из конкурирующих анионов или предотвращено вовсе применением систем с одноименным анионом как в разделяемой смеси, так и в ПР. При работе с комплексобразующими системами введение в ПР достаточного избытка комплексобразователя также полностью устраняет образование МЗП катионов. Образование МЗП у анионов полностью предотвращается предварительной промывкой бумаги (напр., по нисходящему методу) разб. HCl. Часть VI см. РЖХим, 1956, 4104. А. Горюнов

8376. Применение хроматографического метода для открытия анионов в капельном анализе. Книга А. Г. Устиной В. И., Тр. Ленингр. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1955, 12, 253—257

Описана методика приготовления спец. реактивных бумаг, пригодных для открытия ионов-восстановителей и анионов-окислителей. Ион  $\text{Cl}^-$  легко открывается реактивной бумагой с  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ . Разработана специфич. капельная р-ция на ион  $\text{SO}_4^{2-}$  в присутствии щел. и тяжелых металлов. В. Сазанова

8377. Улучшенная техника двумерной радиальной хроматографии на бумаге. Гайтоне, Айран (Improved technique for two-dimensional circular paper chromatography. Gaitonde Pramila Y., Airan J. W.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 7, 1196—1197 (англ.)

Усовершенствование описанного ранее (РЖХим, 1954, 15065) способа двумерного хроматографирования, в 1-й ступени на бумажном кольце, во 2-й — на бумажном диске, заключается в применении комбинации из сегмента, заменяющего кольцо в 1-й ступени, и сектора вместо диска для 2-й ступени. Описанный способ дает лучшие результаты при разделении аминокислот. В. Анохин

8378. Хроматография неорганических веществ на бумаге. XXI. Хроматография галогенидов калия. Харасава, Хаяно. XXII. Механизм разделения галогенидов и щелочных металлов. XXIII. Хроматографическое поведение положительных и соответствующих им отрицательных ионов. Харасава, Сакамото (無機ペーパークロマトグラフィーに関する研究. 第21報. ハロゲン化カリウムのクロマトグラフィー. 原澤四郎, 早野未彦). 第22報. ハロゲンおよびアルカリ金属の分離機構について. 第23報. 若干の陽イオンとそれらの対陰イオンとのクロマトグラフの行動について. 原澤四郎, 坂本隆), 日本化学雑誌, Нихон катя-

ку даасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 7, 789—792; № 10, 1184—1187; № 11, 1322—1324 (япон.).  
Часть XX см. РЖХим, 1956, 4106.

**8379. Концентрирование неорганических ионов на бумаге с помощью электрофореза.** Врис, Дален (Konzentrieren anorganischer Ionen auf Papier mittels Elektrophorese. Vries G. de, Dalen E. van), *Analyt. chim. acta*, 1955, 13, № 6, 554—561 (нем.; рез. англ., франц.)

Приложением электрофореза к капельному анализу авторам удалось повысить предел чувствительности капельных р-ций для ряда ионов на 1—2 порядка. Техника проведения анализа очень проста и сводится к следующему. На лист фильтровальной бумаги для капельного анализа наносят 25  $\mu$ л исследуемого р-ра и высушивают пятно в токе воздуха. Затем лист слегка опрыскивают 2 н.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , если предполагают делать анализ на катионы, или 2 н.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , если имеют в виду анализ на анионы. Влажную бумагу кладут на пластинку из органич. стекла и прижимают к пятну с помощью клеммы конец короткой, вертикально укрепленной, Pt-проволоки диам. 0,3 мм. На расстоянии 2—3 см от пятна кладут на бумагу другую более длинную Pt-проволоку диам. 0,1 мм, покрывают ее узкой полоской из органич. стекла и прижимают последнюю к бумаге двумя плоскими пружинками. Прикладывают к электродам на 15 мин. напряжение в 100 в, делая вертикальный электрод, смотря по надобности, катодом или анодом. Затем бумагу высушивают на воздухе и производят обычным путем капельные р-ции с помощью высокочувствительных избирательных реактивов. В результате электрофореза вокруг вертикального электрода образуются узкие кольцевые зоны, состоящие большей частью из гидроокисей металлов, с повышенной в 10—100 раз конц-ией, чем в первоначальном пятне. Это обстоятельство и позволяет понизить для ряда ионов открываемый минимум до нескольких десятков или даже единиц нг (1 нг— $10^{-9}$  г), т. е. до конц-ий  $1:10^6$ — $1:10^7$ . Найденные авторами чувствительности для некоторых катодно концентрируемых ионов имеют следующие значения:  $\text{Cd}^{2+}$  3 нг ( $1:8 \cdot 10^6$ ),  $\text{Co}^{2+}$  1 нг ( $1:2,5 \cdot 10^7$ ),  $\text{Cr}^{3+}$  2 нг ( $1:1,2 \cdot 10^7$ ),  $\text{Mn}^{2+}$  1 нг ( $1:2,5 \cdot 10^7$ ),  $\text{Ni}^{2+}$  1 нг ( $1:2,5 \cdot 10^7$ ),  $\text{Pb}^{2+}$  10 нг ( $1:2,5 \cdot 10^6$ ),  $\text{Ti}^{4+}$  30 нг ( $1:8 \cdot 10^5$ ),  $\text{UO}_2^{2+}$  20 нг ( $1:1,2 \cdot 10^6$ ),  $\text{Fe}^{3+}$  2 нг ( $1:1,2 \cdot 10^7$ ),  $\text{Ag}^{+}$  3 нг ( $1:8 \cdot 10^6$ ); для анодно концентрируемых ионов:  $\text{Au}^{3+}$  100 нг ( $1:2,5 \cdot 10^5$ ),  $\text{VO}_3^{3-}$  3 нг ( $1:8 \cdot 10^6$ ),  $\text{Br}^-$  10 нг ( $1:2,5 \cdot 10^6$ ),  $\text{J}^-$  100 нг ( $1:2,5 \cdot 10^5$ ),  $\text{MoO}_4^{2-}$  10 нг ( $1:2,5 \cdot 10^6$ ),  $\text{VO}_3^{3-}$  3 нг ( $1:8 \cdot 10^6$ ). Отрицательные результаты были получены для  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Be}^{2+}$ , которые не перемещаются в уксуснокислом р-ре; первые два, вероятно, вследствие гидролиза, а последний из-за образования нейтр. молекулы основного ацетата. Открытие  $\text{Ba}^{2+}$  (чувствительность  $\approx 100$  нг) сильно мешает загрязненность бумаги кальцием. Для  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{La}^{3+}$  не имеется достаточно чувствительных избирательных цветных р-ций. Предварительные опыты с аминокислотами показали, что они способны концентрироваться в описанных условиях. Однако, вследствие присутствия в бумаге белковых в-в, реагирующих с нингидрином, успех был пока невелик. Вообще говоря, успех при применении новой методики зависит от 3 факторов: 1) наличия избирательных высокочувствительных р-ций, пригодных для проведения их на бумаге, 2) высшей степени чистоты бумаги и реактивов и 3) невысокой общей конц-ии электролитов в исследуемом р-ре. Метод может быть видоизменен также для работы и с большими объемами (1 мл) исследуемых р-ров. А. Горюнов

**8380. Исследование продуктов ядерного распада с точки зрения аналитической химии. Отделение продуктов ядерного распада методом хроматографии на бумаге.** Мацуура (核分裂生成物の分析化学的研究. 核分裂生成物の薄紙クロマトグラフによる分離. 松浦二郎), *物性論研究*, Бунсэки какаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 4, 242—244 (япон.)

**8381. Разделение и определение переходных металлов методом катионного обмена.** Хонда (遷移金属の陽イオン交換分離定量. 本田雅健), *物性論研究*, Бунсэки какаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 6, 384—386 (япон.)

**8382. Потенциометрическое титрование очень слабых кислот. Гидроокись тетрабутиламмония в качестве титрующего реактива в неводной среде.** Харлоу, Нобл, Уайлд (Potentiometric titration of very weak acids. Tetrabutylammonium hydroxide as titrant in nonaqueous media. Harlow G. A., Noble C. M., Wyld C. M., Carrard E. A.), *Analyt. Chem.*, 1956, 28, № 5, 787—791 (англ.)

Гидроокись тетрабутиламмония (I) по сравнению с КОН имеет 2 преимущества. Во-первых, соли тетрабутиламмония, образуясь при титровании р-ров слабых к-т в неводн. р-рителях р-ром I, более растворимы, чем соли К. Во-вторых, при титровании р-рами I со стеклянными электродами (СЭ) чувствительность последнего в щел. средах уменьшается незначительно. Для получения I насыщ. р-р йодистого тетрабутиламмония в изопропиловом спирте (II) пропускают через колонку с амберлитом IRA-400, предварительно переведенным фильтрованием КОН в гидроксильную форму и промытым II для удаления воды. 0,2 н. р-р I и II содержит  $\sim 0,5\%$  воды. Таким р-ром титруют р-ры различных очень слабых к-т в неводн. р-рителях. При титровании р-ра фенола (III) +  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (IV) + HCl в этилендиамина (V) р-ром I в II обнаруживается точка перегиба и для HCl. При титровании той же смеси р-ром КОН в II установлена точка перегиба только для III и IV. Р-р *n,n'*-диоксидифенилметана в V или в пиридине (VI) титруется р-ром I в II как двусосновная, р-ром КОН в II — как одноосновная к-та. В этих титрованиях пользуются Pt или стеклянным индикаторным электродом. При титровании р-ра III + IV в VI по СЭ получен большой скачок потенциала при использовании р-ра I в II, чем р-ра КОН в II. Аналогичное явление обнаружено при титровании р-ра III в VI по Pt-электроду. III нельзя титровать в метаноле или этаноле р-ре, но можно титровать в II, используя в качестве титрующего реактива р-р I в II. Индикаторный электрод — СЭ. По СЭ можно также титровать р-ром I в II смесь III + IV + HCl, растворенную в II. Из прочих исследованных органич. в-в в качестве неводн. р-рителя для титрования смесей к-т можно использовать метилэтилкетон. Н. Полянский

**8383. Применение вольтметра с электронной лампой при потенциометрическом титровании.** Киносита, Коика (電位滴定用真空管電圧計について. 木下鶴兵衛, 小池久), *名古屋市立大学薬学部紀要*, Нагоя-сингю дайгаку юугаку-бу кие, Bull. Nagoya Univ. Pharm. School., 1953, № 1, 25—28 (япон.)

**8384. Полярография и электрохимические методы анализа.** Рейнольдс (Polarography and electrical methods of analysis. Reynolds G. F.), *Research*, 1956, 9, № 5, 170—183 (англ.)

Обзор полярографических и некоторых других электрохим. методов анализа. Библ. 93 назв. В. Сазанова  
**8385. Анализ солей и полярография.** Синагава (鹽分析とポーログラフ法. 品川睦明), *日本薬学会誌*, Нихон сию гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1955, 9, № 4, 13—20 (япон.; рез. англ.)  
Обзор. Библ. 54 назв. А. Бусев



8386. Полярография отдельными циклами переменного тока. Калвота, Мацку (Oszillographie mit einzelnen Wechselstromperioden. Kallvoda R., Mäcku J.), Сб. чехосл. хим. работ, 1956, 21, № 2, 493—497 (нем.; реф. русс.)  
См. РЖХим, 1956, 68886.
8387. Непрерывный химический анализ методом кулометрического титрования. Такахаши, Никит (電量滴定法と連続分析法. 高橋武雄, 仁木榮次), 生産研究, Сайсан кэнкю, 1955, 7, № 3, 2—8 (япон.)
8388. Фундаментальное исследование по высокочастотному титрованию. (Опыты с защищенными растворами). Накано (高周波滴定の基本的研究. (主として溶液をシールドした場合について). 中基邦夫), 日本化学雑誌, Нихон кагаку даасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 10, 1096—1101 (япон.)
8389. Роль дополнительного электрода в высокочастотном титровании (внешний вид минимума на кривой титрования) в случае концентрированных растворов. Накано (高周波滴定における補助電極の効果. (基礎曲線の濃厚領域における極小点の實測). 中基邦夫), 日本化学雑誌, Нихон кагаку даасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 4, 551—553 (япон.)
8390. Анализ с помощью рентгеновских и гамма-лучей. Синагава, Ядзима (X線法, γ線による吸收分析法品川陸明, 矢島聖使), 分析化学, Бунсэки какаку, Japan Analyst, 1956, 5, № 4, 232—238 (япон.)  
Изложение основ методов. А. Бусев
8391. Быстрый химический анализ с помощью рентгеноспектрографа. Рит, Уэйсерт (Rapid chemical analysis with the X-ray spectrograph. Reith A. M., Weisert E. D.), Metal Progr., 1956, 70, № 1, 83—87 (англ.)  
Применение рентгеноспектрографа в технич. анализе. Ф. Судаков
8392. Теоретический вывод интенсивностей при флуоресцентной рентгенокопии для смесей. Шерман (The theoretical derivation of fluorescent X-ray intensities from mixtures. Sherman Jacob.), Spectrochim. acta, 1955, 7, № 5, 283—306 (англ.)  
При облучении смеси элементов рентгеновскими лучами (РЛ) с достаточной энергией падающие РЛ поглощаются и вновь излучаются РЛ, длины волн которых являются характеристич. для элементов, присутствующих в пробе. Между интенсивностями этих вторично изучаемых РЛ и конц-ней элементов в пробе существует линейная зависимость. Изучена зависимость между  $I_{\mu}$ , интенсивностью спектра РЛ, излучаемого элементом с атомным числом  $Z$ , и  $s$ ,  $\mu$  и  $\tau$  (соответственно конц-ия, коэфф. поглощения и коэфф. эмиссии). Следует учитывать, что флуоресцентное излучение за счет элементов с высшими  $Z$  возбуждает дополнительное излучение за счет элементов с низшими  $Z$ . Выведена ф-ла (при монохроматич. луче) зависимости между  $I_{\mu}$  и  $s$ ,  $\mu$  и  $\tau$ . Исследована возможность вывода ф-лы для полихроматич. падающего луча. Предложен графич. метод выражения зависимости между  $s$  и  $I_{\mu}$ . При полихроматич. падающем луче рекомендуется употреблять эталоны известного состава, содержащие те же элементы, что и испытуемый образец. Результаты вычисления и измерения интенсивностей удовлетворительно согласуются. Т. Левин
8393. Спектральный анализ с помощью универсального генератора П. Определение углерода в железе и стали. III. Определение больших и малых количеств различных элементов в медных сплавах. I. Касима, Ясуда (萬能發光裝置による分光分析法. 第2報. 鉄鋼中の炭素の定量. 第3報. 銅合金の分析. I. 鹿島次郎, 安田和夫), 分析化学, Бунсэки какаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 8, 482—486; 491—496 (япон.; реф. англ.)
- II. Сконструированный авторами универсальный генератор применим для создания различных условий разряда, благодаря чему помехи за счет взаимного перекрывания линий могут быть сведены к минимуму путем выбора соответствующих условий разряда. Осуществлено определение С в углеродистой стали с использованием пары С I 2478, 573—Fe II 2478, 569А. Для устранения помех выбраны следующие основные параметры:  $C = 10 \text{ мф}$ ,  $L = 400 \text{ мн}$ ,  $R = 6,5 \text{ ом}$ , напряжение  $E = 990 \text{ в}$  при анализе чугуна;  $C = 40 \text{ мф}$ ,  $L = 400 \text{ мн}$ ,  $R = 5,5 \text{ ом}$  и  $E = 850 \text{ в}$  при анализе стали. Ход калибровочной кривой не зависит от получения Fe II 2478, 569 А при содержании С в чугуне  $> 1.7\%$  и  $> 0.2\%$  в стали. Среднее отклонение при анализе чугуна соответствует 8,6% С, при анализе стали 4,4% С.
- III. Произведено определение Zn в латуни и Р, Pb и Fe в бронзе. При определении Zn в латуни для изучения 5 различных методов использованы разряды 3 типов; разработан удобный метод, основанный на применении разряда типа искрового; уточнены условия высокочувствительного метода определения Р, Pb и Fe в бронзе с применением разряда типа дугового. Калибровочные кривые, построенные при использовании разрядов указанных типов показывают линейную зависимость в широком интервале конц-ий; самопоглощение не оказывает влияния на ход кривых. За исключением определения Fe в бронзе, погрешность составляет  $\pm 2\%$ . При определении Р в бронзе чувствительность соответствует 0,015%, Fe и Pb 0,003%, что хорошо согласуется с чувствительностью обычного метода, основанного на использовании дугового разряда. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 54733. Т. Левин
8394. Быстрое спектральное определение металлов в органических продуктах с помощью глинозема. Уорк, Жульер (Rapid determination of metals in organic products with alumina as spectrographic aid. Work Paul L., Juliard André), Analyst. Chem., 1956, 28, № 8, 1261—1264 (англ.)  
Разработан спектральный метод колич. определения Ва, Са, Fe, Pb, Ni и Zn в органич. продуктах. Внутренним стандартом служит  $\text{Sr}_2\text{O}_3$  или  $\text{CoO}$ , разбавленные в отношении 1 : 200 графитом. 2 г глинозема смешивают с таким же кол-вом органич. образца и 2 мл конц.  $\text{HNO}_3$ , прибавляемой для ускорения озоления. Смесь прокаливают в муфеле при 600°. Охлажденный и растертый в агатовой ступке образец смешивают в отношении 1 : 1 с  $\text{CoO}$  или 1 : 2 с  $\text{Sr}_2\text{O}_3$ . Полученный порошок прессуют под давл. 210 кг/см<sup>2</sup> в таблетки. Спектр возбуждают в разряде низковольтной искры при емк. 60 мф, индуктивности 280 мн, сопротивлении 18 ом и силе тока 11,5 а. Экспозиция 30 сек. аналитич. промежутков 4 мм. Таблетку помещают в отверстие нижнего угольного электрода. Спектры фотографируют на спектрографе с дифракционной решеткой. Аналитич. пары линий и конц-ии определяемых элементов, отнесенные к глинозему (в %): 0,08—0,8 Ва 2335,3—Al 2321,6; 0,04—0,2 Са 3179,3—Co 3283,5; 0,02—0,2 Zn 3345,0—Co 3283,5; 0,005—0,1 Fe 2947,9—Co 2989,6; 0,0025—0,01 Pb 2833,1—Co 2989,6; 0,0005—0,005 Ni 3414,8 и 0,0025—0,015 Ni 3446,3—Cr 3445,6; 0,0002—0,001 Cu 3274,0—Co 2989,6А. Метод проверен на различных органич. продуктах и дает хорошее совпадение с результатами хим. анализа. Продолжительность анализа ~4 часа. Б. Львов
8395. Промышленное применение спектрального анализа. Свейда (Industrielle Anwendung der Spektralanalyse. Svejda Heinz), Maschinenwelt und Elektrotechnik, 1956, 11, № 3-4, 40—43 (нем.)  
Изложены основы спектрального эмиссионного ана-

- лиза, указываются преимущества и современные достижения в этой области. Приведены оптич. схема (без описания) и фотография компактной спектральной установки, призматическая система которой расположена в вертикальной плоскости и размещена под рабочим столом, и электрич. схема лампового генератора для возбуждения спектров. Е. Гринзайд
8396. Методы спектрального анализа в заводских лабораториях. Смирнов В. Ф. В сб.: Современ. методы испытаний материалов в машиностроении. М., Машгиз, 1956, 141—148
- Популярная статья. Ф. Судakov
8397. О проведении анализа методом пламенной фотометрии при использовании городского газа. Мута (都市ガスをを使用した炎光法について. 幸田口元堂), 分析化学, Бунсэки какаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 7, 445—447 (япон.)
8398. Еще раз о вопросах развития спектрофотометрии. Бабко А. К., Укр. хим. ж., 1956, 22, № 2, 262—264
- В ответ на критич. высказывания (РЖХим, 1956, 68107) по опубликованной ранее статье (РЖХим, 1956, 9594) автор утверждает, что вопрос о способе математич. обработки результатов измерений не является основным, так как главная задача — исследование физ.-хим. основ метода, а также применение его к изучению новых групп соединений. Нецелесообразно применять сложные алгебраич. вычисления там, где можно достигнуть того же результата геометрич. способом. Т. Матюшкова
8399. О применении пирокатехинсульфоталена в колориметрическом анализе. II. Фотометрическое определение тория. III. Фотометрическое определение меди. Свах (Über die Anwendung des Brenzcatechinsulfophthaleins in der colorimetrischen Analyse. II. Photometrische Thoriumbestimmung. III. Photometrische Kupferbestimmung. Svach Milos), Z. analyt. Chem., 1956, 149, № 6, 414—416; 417—419 (нем.)
- II. Пирокатехинсульфотален (I) в кислом р-ре образует с Th комплекс красного цвета ( $\lambda$  макс.) 480 мμ. Максимум интенсивности окраски достигается через 20 мин. и сохраняется 24 часа. Буферный р-р (рН 3,8) — смесь 0,2 н. р-ров  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (9:1). При работе пользовались спектрофотометром Колемана и фотометром Кирана с зеленым фильтром VG = 9. На 100 γ добавляют 1 мл буферного р-ра и 1 каплю 0,1%-ного р-ра I. Закон Бера выполняется при 100—600 γ Th в 25 мл р-ра. Pb, Cu, Cd, Ag, Co, Ni, Mn, Zn, Al, Na, K,  $\text{NH}_4^+$  не мешают.  $\text{Fe}^{3+}$ , Bi и комплексобразующие анионы, напр. тартрат, мешают. М. Пасманник
- III. Фотометрический метод определения  $\text{Si}^{2+}$  основан на образовании темно-синего комплекса с I в нейтр. р-рах. Интенсивность окраски комплекса сначала постепенно возрастает, через 15 мин. после добавления 0,1%-ного р-ра I достигает предела, а затем в течение 24 час. не изменяется. При выполнении определений на 0,1 мг Si берут 1 каплю 0,1%-ного р-ра I. При содержании Si от 0,1 до 0,6 мг в 25 мл р-ра закон Бера выполняется. Pb, Ag, Hg, Bi, Sn, Sb, Ni, Zn, Cr, Fe, Mg, Ca, Sr, Ba и другие ионы мешают определению. Поэтому метод пригоден только для определения Si в р-рах, не содержащих примесей. Комплекс Si с I имеет максимум поглощения при 630 мμ. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 65290. Н. Полянский
8400. О применении о-нитрозорезорцинмонометрического эфира в колориметрии. Торни, Нимура (O-ニトロゾルシンモノメチルエーテルの比色用有機試薬としての應用について, 島居鉄也, 飯村富士郎), 日本化学雑誌, Нихон какаку даасси, J. Chem. Soc.

Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 7, 825—830 (япон.)

8401. Методы фототурбидиметрического титрования. Исследование системы  $\text{BaSO}_4\text{—BaCl}_2\text{—HCl (HNO}_3\text{)—C}_2\text{H}_5\text{OH—H}_2\text{O}$ . Подобед Н. Д., Тр. Комис. по аналитич. химии АН СССР, 1956, 7 (10), 27—40 См. РЖХим, 1956, 29288.

8402. Поляриметр и поляриметрия. Гацци (Polarimetro e polarimetria, cose dimenticate. Gazzini V.), Boll. lab. chim. provinc., 1956, 7, № 1, 1—6 (итал.) Популярная статья. А. Бусев

8403. Простой способ приготовления стандарта этилен-пропилен для масс-спектрального анализа. Араки (質量分析用標準エチレン・プロピレンの簡易製造法. 荒木峻), 分析化学, Бунсэки какаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 4, 240 (япон.)

8404. Изотопное разбавление как аналитический метод. Инграм (Stable isotope dilution as an analytical tool. Inghram Mark G.), Annual Rev. Nuclear Sci., Vol. 4, Stanford, Calif., 1954, 81—92 (англ.)

Обзор. Библи. 15 назв.

8405. Химический анализ методом изотопного разбавления. Алимарин Н. П., Билимович Г. Н., Хим. наука и пром-сть, 1956, 1, № 1, 74—84. Обзор. Библи. 89 назв. Л. Чистиков

8406. Последние достижения радиоактивного анализа. Смэйлс А. А. В сб.: Применение радиоактивных изотопов в пром-сти, медицине и с. х. М., АН СССР, 1956, 153—165

Обзор. Для определения следов Са в присутствии Fe автор облучал навеску  $\sim 1$  г в течение 2—10 недель. Для выделения  $\text{Ca}^{45}$  ( $T_{1/2}$  152 дня) основную массу Fe извлекают эфиром, оставшееся Fe совместно с Mn осаждают  $\text{NH}_4\text{OH}$ , Са выделяют в форме  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . При измерении β-активности  $\text{Ca}^{45}$  вносят поправку на самопоглощение. Р. Ларина.

8407. Газоволюметрия и ее перспективы в науке и практике. Берг Л. Г., Тр. Казанск. фил. АН СССР, сер. хим. н., 1956, № 3, 5—13

8408. Исследование по газовому анализу методом вакуум плавки. Синода, Сато, Кикава (真空熔融ガス分析法の作業分析への適用に就いて. 篠田作爾, 佐藤武彦, 吉川貞治), 鐵と鋼, Тэцу то хагана, J. Iron and Steel Inst. Japan, 1955, 41, № 9, 1066—1068 (япон.)

8409. Капельные реакции для определения качества фильтровальной бумаги. Фейгль (Tüpfelreaktionen zur Prüfung von Filterpapieren. Feigl Fritz), Z. analyt. Chem., 1956, 152, № 1—3, 52—55 (нем.)

Обследованию 52 сортов фильтровальной бумаги (ФБ) установлено, что беззольная ФБ непригодна для определения  $\text{NH}_3$  капельным методом — она содержит  $\text{NH}_3$ , абсорбированный при «обеззольвании». «Необеззольная» ФБ не содержит  $\text{NH}_3$  или содержит лишь его следы. Для определения пригодности ФБ для открытия  $\text{NH}_3$  капельным методом наносят каплю р-ра реактива Несслера на ФБ: если ФБ содержит  $\text{NH}_3$ , образуется пятно от желтого до коричневого цвета. При определении пригодности ФБ для открытия Fe наносят каплю 3%-ного р-ра α,α'-дипиридила или о-фенантролина в 40%-ной тиогликолевой к-те, восстанавливающей  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$ . Если ФБ содержит Fe, то через 1—2 мин. образуется красное пятно. Беззольная ФБ не содержит Fe в отличие от «необеззольной» ФБ. Для определения следов Са и Mg наносят каплю р-ра 2,6-дихлорбензаурин-5'-метил-3',3'-дикарбоновой к-ты (I), приготовляемого растворением 0,1 г I и 1 г этилендиамина в 100 мл воды. В присутствии Са или Mg пятно из бледно-желтого становится фиолетовым. Беззольная ФБ не содержит Са и Mg. Для от-

крытия Са и Mg в бумаге пригоден также эриохромидин и другие аналоги окситрифенилметановых красителей.

А. Немодрук  
8410. Метод микродиффузионного анализа. Сарухаси (微量擴散分析法. 猿橋勝子), 分析化學, Бунсёки кагаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 5, 337—339 (япон.)

8411. Разделение водорастворимых солей методом флотации. Синохара (水溶性鹽の浮選. 篠原功), 工業化身雜誌, Korô kagaku дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 11, 907—910 (япон.)

8412. Скоростной барьер для предотвращения поглощения двуокиси углерода во время титрования. Крестфилд (Velocity barrier to eliminate absorption of carbon dioxide during titrimetric procedures. Crestfield Arthur M.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 1, 117—118 (англ.)

Для предотвращения поглощения кислотных и основных газов из лабораторного воздуха при титрованиях р-ров с низкой буферной емкостью предложен новый способ: струю  $N_2$  пропускают в горизонтальном направлении над отверстием сосуда для титрования; при этом образуется затвор из быстро движущегося  $N_2$ , через который кислотные и основные газы не диффундируют. Сконструировано спец. сопло из лудайта; скорость подачи  $N_2$  составляет 0,19—0,22 м<sup>3</sup>/час. При наличии  $N_2$ -барьера величина pH дистил. воды, установленная на уровне 8 добавлением 0,01 н. NaOH, остается постоянной. Описанный барьер применен при изучении активности рибонуклеазы.

Т. Леви  
8413. К проверке мер и весов для аналитических целей. Окада (分析用計量器の検定について. 岡田嘉信), 分析化學, Бунсёки кагаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 4, 263—268 (япон.)

8414. О сплавлении проб с перекисью натрия в платиновых тиглях. Дэн Вэй-цзюнь (介紹在鉑坩堝中用過氧化鈉分解試料的方法. 鄧維羣), 化學世界, Хуасяо шицзе, 1956, № 2, 101 (кит.)

8415 К. Аналитическая химия редких элементов. Патровский (Analytická chemie vzácných prvků. Patrovský Věnceslav. Praha, SNTL, 1956, 167 [1]. s., il., 10,65 Kčs.) (чеш.)

8416 К. Титриметрический анализ в неводных средах. Ясеницкий (Analiza miareczkowa w środowiskach niewodnych. Jasiński Tadeusz. Warszawa, Państw. Wydawn. Naukowe, 1956, 178, 1 nlb. s., il., 12 70 zł.) (польск.)

8417 К. Физико-химические методы анализа. Лялик Ю. С. (Fizykochemiczne metody analizy. Ljalikow Ju. S. Thm. z. ros. Warszawa, Państw. Wydawn. Techn., 1956, 335, 1 nlb. s., il., 25 zł.) (польск.)

8418 К. Аналитический контроль в химической промышленности. Т. 2. Анализ газов. Вацлавик, Вацлавик (Kontrola analityczna w przemyśle chemicznym. T. 2. Analiza gazów. Oprac. Waszak Stefan, Wacławik Jerzy. Warszawa, Państw. Wydawn. Techn., 1956, 339, 1 nlb. s., il., 37 zł.) (польск.)

8419 Д. Приготовление, свойства и аналитическое применение некоторых замещенных алициклических диоксимов. Хукер (Preparation, properties, and analytical applications of some substituted alicyclic di-dioximes. Hooker Donald Thomas. Doct. diss., Iowa State Coll., 1954), Iowa State Coll. J. Sci., 1956, 30, № 3, 386—388 (англ.)

8420 Д. Гидроксамовые кислоты как аналитические реактивы. Уайз (Hydroxamic acids as analytical reagents. Wise Warren Murray. Doct.

diss., Purdue Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 5, 684—685 (англ.)

Описан удовлетворительный метод приготовления алифатич. и ароматич. гидроксамовых к-т. Выделяют желаемое соединение пропусканием р-ра калиевой соли в  $CH_3OH$  через катионит в Н-форме и очищают его удалением избытка р-рителя и перекристаллизацией из этилацетата. Константы ионизации ( $K$ ) некоторых из полученных соединений не согласуются с литературными данными; для определения  $K$  бензо-гидроксамовой к-ты (I) использованы данные по электропроводности; показано, что для очень слабых к-т значения  $K$ , полученные потенциометрически, более реальны, чем найденные по измерениям проводимости. Исследована система  $V(5+)$  — гидроксамовая к-та и показано, что ароматич. соединения являются более чувствительными реактивами, чем алифатич.; полученные константы образования комплексов, образуемых  $V(5+)$  с I в водн. р-рах; показано, что спирты являются наилучшими экстрагентами получаемого комплекса. Разработан метод спектрофотометрич. определения ничтожных кол-в  $V$ : комплекс  $V(5+)$ -I, получаемый при pH 2,0, извлекают 1-гексанолом и измеряют оптич. плотность; система подчиняется закону Бера при конц-ии от  $5,00 \cdot 10^{-7}$  до  $1,00 \cdot 10^{-5}$  моля  $V(5+)$ ; изучено влияние экстрагента, кол-ва реактива, pH и ионной силы р-ра, объема водн. фазы и посторонних ионов; метод точен, чувствителен, дает хорошо воспроизводимые результаты и может быть использован для определения следов  $V$  в сталях, сплавах и маслах (после удаления  $Fe(3+)$ ). Изучены комплексы  $V$  также с другими гидроксамовыми к-тами.

А. Зозуля  
8421 Д. Аналитическое применение фторорганических соединений. Кингдон (Analytical applications of organic fluorine compounds. Kingdon Frederick William. Doct. diss., Purdue Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 5, 701 (англ.)

Испытано несколько фторсодержащих 1,3-дионов как реактивов для фотометрич. определения ионов металлов. Некоторые металлы, особенно первой переходной группы, дают цветные р-ции, которые не чувствительнее известных р-ций. 1,3-дионы могут применяться для фотометрич. определения металлов в узком интервале конц-ий. Разработан метод определения  $Fe^{3+}$  с помощью 4,4,4-трифтор-1-(2-теноил)-1,3-бутандиона и изучено влияние pH р-ра, присутствия других ионов и р-рителя на определение  $Fe^{3+}$ . Обычные р-ции на ацетон применены к галлоидным производным ацетона (в том числе и к 1,1,1-трифторацетону) и показано, что можно определить до 0,1 мг бром-, хлор-, и 1,1-трифторацетонов.

А. Зозуля  
8422 Д. Амперометрический метод анализа высококоэффициентных магнитных сплавов. Стрекалова О. С. Автореф. дисс. канд. хим. н., Казанск. ун-т, Казань, 1956

8423 Д. Некоторые применения метода высокочастотного титрования. Янг (Some applications of high frequency titrimetry. Young Jack Philip. Doct. diss., Indiana Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 8, 1302—1303 (англ.)

Определения методом ВЧ-титрования производились в среде пиридина и лед.  $CH_3COOH$ . Описано определение галлоидов Li, NaSCN или NaJ и KSCN титрованием р-ром  $AgNO_3$  в пиридине с точностью соответственно 0,9, 0,25, 0,4%; точность определения солей Na повышается при использовании смеси пиридина и бензола (30 об. % последнего). Кривые кондуктометрич. и ВЧ-титрования некоторых солей р-ром  $AgNO_3$  сходны между собой. Осуществлено довольно точное индивидуальное определение KSCN и NaSCN в пиридине титрованием р-ром LiCl и разработан удовлетворительный метод



определения различных других соединений титрованием р-ром  $\text{AgNO}_3$ . Изучено превращение щел. карбонатов в роданиды или йодиды. Показана возможность определения содержания щел. металлов после озоления органич. в-в. Присутствие  $\text{H}_2\text{O}$  уменьшает точность определения (при титровании р-ром  $\text{LiCl}$  влияние  $\text{H}_2\text{O}$  меньше, чем при титровании р-ром  $\text{AgNO}_3$ ). Разработаны ВЧ- и кондуктометрич. методы титрования ацетатов щел. металлов в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  титрованием  $\text{HClO}_4$ . Осуществлено определение  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; кратко описано определение  $\text{HClO}_4$  и других к-т, присутствующих в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . А. Зозуля.

8424 Д. Определение относительного содержания изотопов в двухкомпонентных малоактивных смесях методом поглощения  $\beta$ -лучей. Звольский С. Т. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Киевск. пед. ин-т, Киев, 1956.

См. также: Спектральный анализ 2279 Бх. Полярография 7689, 7690, 7693. Хроматография 7711—7718; 1728 Бх. Радиоизотопы 7406, 7408. Др. вопр. 7046, 7529, 7777.

## АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы А. И. Бусев, Ф. П. Судakov

8425. Исследования в области неорганического анализа. II. Выделение и определение лития. Масико, Каприди (観泉分析の研究. 第2報. リチウムの分離定量に就いて. 益子安, 甘露寺泰雄), 薬学雑誌, Якугаку даасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 4, 441—445 (япон.; рез. англ.)

Пропускают минер. воду, содержащую Li, через колонку с амберлитом IR-120, алюрируют смесью 30%  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 0,2 н.  $\text{HCl}$  и в элюате определяют Li методом пламенной фотометрии. Можно определять 0,01  $\gamma$  Li с максим. ошибкой 4%. Средняя ошибка 1—2%.

Ф. Судakov

8426. Простое определение натрия с использованием ионита леватит S 100. Музиль, Раймерс (Einfache Natriumbestimmung durch Ionenaustauscher Lewatit S 100. Musil A., Reimers H.), Z. analyt. Chem., 1956, 152, № 1—3, 154—158 (нем.)

Через колонку размером  $20 \times 300$  мм с леватитом S 100 пропускают р-р  $\text{KCl}$  до нейтр. р-ции вытекающего р-ра и промывают водой. Затем пропускают анализируемый р-р (со скоростью  $\sim 5$  мл/мин). Ионы  $\text{Na}^+$  количественно обмениваются на ионы  $\text{K}^+$ . Когда над леватитом останется небольшое кол-во р-ра, пропускают при помощи сифона (соединяемого шлифом) промывную воду. Это обеспечивает непрерывное промывание, позволяющее уменьшить объем фильтрата до 100 мл (вместо 200 мл при периодической).  $\text{K}^+$ , выделенный в кол-ве, эквивалентном содержанию  $\text{Na}^+$  в анализируемом р-ре, осаждают из фильтрата тетрафенилборнатом, осадок отфильтровывают, высушивают и взвешивают. Фактор пересчета 0,06418. При определении 8—16 мг Na погрешность  $\leq 1,5\%$ . Продолжительность определения  $\sim 1$  час. А. Немодрук

8427. Фотометрический метод определения меди с использованием комплекса  $[\text{CuPy}_2(\text{SCN})_2]$ . Модрану (Metodă pentru micro-determinarea colorimetrică a cuprului, utilizând complexul lui G. Spacu. Modreanu Florin), Studii și cercetări științ. Acad. RPR. Fil. Iași, 1955, 6, № 3—4, 237—250 (рум.; рез. русс., франц.)

Осаждают Cu в виде  $[\text{CuPy}_2(\text{SCN})_2]$ , отфильтрованный осадок растворяют в смеси 2 мл пиридина и 23 мл ацетона и измеряют оптич. плотность полученного р-ра в 10-мм кюветах в фотоколориметре ФЭК-М с синим светофильтром. Метод позволяет определить 0,3—1,2 мг

Cu в 25 мл в присутствии 2 мг Mn, Ni или же Co. Присутствие 1—2 мг Zn или же Cd заметно снижает оптич. плотность р-ров; в этом случае к первоначальному р-ру прибавляют 1 мг Zn или Cd (в виде сульфатов), затем осаждают комплекс меди, отфильтровывают его, растворяют и колориметрируют, как описано; в этом случае используют калибровочную кривую, построенную по р-рам Cu, содержащим 2 мг Zn или Cd. Во всех случаях закон Бера соблюдается. Установлено, что оптич. плотность пиридин-ацетоновых и хлороформных р-ров комплекса равны между собой, несмотря на различные диэлектрич. константы р-рителей. В. Сазанова

8428. Потенциометрическое определение меди с помощью дитиооксамида. Меллош, Калбус (Potentiometric determination of copper with dithiooxamide. Meloche Villiers W., Kalbus Lee), Analyt. Chem., 1956, 28, № 6, 1047—1049 (англ.)

Описано комплексометрич. титрование Cu р-ром дитиооксамида (I) с применением Ag-электрода в качестве индикаторного. К р-ру Cu добавляют 1 г бифталата K и 0,5 г NaF, смесь разбавляют до 100 мл, погружают в р-р Ag-электрод и насыщ.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -электрод и измеряют pH при помощи pH-метра Бекмана. При перемешивании добавляют р-р I (161,6 мг I в 1 л р-ра) и снимают показания через 1 мин. после введения очередной порции титрованного р-ра. Вблизи конечной точки р-р добавляют порциями по 0,1 мл. За конечную точку принимают такую, в которой скорость изменения э. д. с. является наибольшей. При 1—10  $\gamma$ /мл Cu среднеквадратичная погрешность составляет 1,68—0,54%, при  $\leq 40$   $\gamma$ /мл Cu среднеквадратичная погрешность не более 1—1,5%, 1000  $\gamma$ /мл Fe, 400  $\gamma$ /мл Co и 400  $\gamma$ /мл Ni не мешают. При применении стеклянного электрода в качестве электрода сравнения описанным способом можно титровать  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Hg}^{2+}$ .

Т. Левин

8429. Роданидо-периметрическое определение серебра и меди. Джоши (A thiocyanate-cerimetric determination of silver and copper. Joshi M. K.), Z. analyt. Chem., 1956, 152, № 5, 355—357 (англ.)

Разработан титриметрич. метод определения Ag и Cu, основанный на колич. осаждении Ag и Cu в виде  $\text{AgSCN}$  и  $[\text{Cu}(\text{Py})_2(\text{SCN})_2]$  (Py—пиридин) и оттитровывании избытка осадителя KSCN р-ром  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ . Для определения Ag к отмеренному объему р-ра  $\text{AgNO}_3$  в колбе емк. 250 мл прибавляют определенное кол-во р-ра KSCN, доводят до метки, отфильтровывают осадок  $\text{AgSCN}$  и избыток KSCN в аликвотной порции фильтрата оттитровывают р-ром  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ; 1 мл 1 н.  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  эквивалентен 0,01798 г Ag. Для определения Cu к аликвотной порции р-ра  $\text{CuSO}_4$  прибавляют небольшое кол-во пиридина и определенное кол-во р-ра KSCN и далее продолжают, как описано выше; 1 мл 1 н.  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  соответствует 0,005297 г Cu. Большой эквивалентный вес  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  и большое стехиометрич. соотношение ( $6\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 = 1 \text{ Ag} + 1/2 \text{ Cu}$ ) позволяют определять данным методом малые кол-ва Ag и Cu.

Р. Моторкина

8430. Микрохроматографическое количественное определение меди и олова импрегнационным методом.

Левандовский, Келчевский (Mikrochromatografische oznaczenie ilościowe miedzi i cyny metodą impregnacyjną. Lewandowski A., Kiełczewski Władysław, Roczn. chem., 1956, 30, № 1, 275—280 (польск.; рез. русс., англ.)

Определены микрограммовые кол-ва меди (I), I и цинка (II), олова (III) и III в присутствии II с помощью метода хроматографии на бумаге. Применялась бумага ватман № 1, пропитанная ферроцианидом уранила или йодатом бария (IV). Описана техника размытия и проявления пятен, образовавшихся в результате р-ций исследуемого катиона с пропитывающим в-вом, а также способ пропитки бумаги при помощи IV. Установлена

прямо пропорциональная зависимость между кол-вом исследуемого в-ва и поверхностью полученного пятна. Кол-ва исследуемого в-ва в неизвестной пробе отсчитываются по графику этой зависимости, вычерченному на основании ряда стандартных анализов. Точность метода  $\sim 2\%$ . J. Geisler

**8431.** Разделение катионов меди и свинца методом ионообменной хроматографии. Крешков А. П., Саюшкина Е. Н., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 22, 116—122

В присутствии винной (или лимонной) к-ты и аммиака  $\text{Cu}^{2+}$  образует комплексный катион  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (I),  $\text{Pb}^{2+}$  —  $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_6)]^{2-}$  (II); при пропускании р-ра, содержащего указанные комплексы, через катионит I связывается активными группами катионита, II проходит в фильтрат. Разделение катионов проводилось на катионитах сульфуголь, эспатит-1, СВС, СДВ-2, СДВ-3. Были изучены полная динамич. обменная способность катионитов, их динамич. обменная способность и извлечение поглощенных  $\text{Pb}^{2+}$  из катионитов. Лучшими по обменной способности и кинетич. свойствам являются катиониты СДВ-2 и СДВ-3. Авторами предлагается следующая методика разделения  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ ; к 50—100 мл р-ра, содержащего  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в кол-ве 500 мг, добавляют 3 г винной к-ты, перемешивают до растворения и приливают 30 мл конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Р-р пропускают через колонку с 15 г катионита в Н-форме со скоростью 5 мл/мин. I и часть  $\text{Pb}^{2+}$  поглощаются, II проходит в фильтрат. Катионит промывают р-ром, содержащим 3 г винной к-ты и 10 мл конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$  в 100 мл р-ра, до полного удаления  $\text{Pb}^{2+}$  в фильтрате. Фильтрат и промывные воды выпаривают до 150 мл.  $\text{Pb}$  осаждают  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в присутствии  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ;  $\text{Pb}$  в  $\text{PbCrO}_4$  определяют титриметрически. Катионит промывают 50 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и 1 н.  $\text{HNO}_3$ , к фильтрату добавляют 10 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , выпаривают и йодометрически определяют  $\text{Cu}$ . Возможен и другой метод. Р-р пропускают через катионит в Н-форме, промывают смесью винной к-ты и  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Cu}$  остается на катионите,  $\text{Pb}$  проходит в фильтрат. Обоиными методами достигали хорошего разделения. Вместо винной к-ты можно применять лимонную к-ту. Приведено также разделение  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  и отделение  $\text{Pb}^{2+}$  от  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ .

И. Кузьмина

**8432.** Применение количественного спектрографического метода к анализу железа и стали (определение меди и хрома в белом чугуе). Хосода, Оно (分光分析の鉄鋼への應用. (平面試料に依る白鉄試料のCu, Cr 分光定量の一例). 細田薫, 小野益男), 鉄と鋼, Тацу то хагана, J. Iron and Steel Inst. Japan. 1955, 41, № 3, 387—389 (япон.)

**8433.** Колориметрическое определение золота с помощью фенолов. Шнайдерман С. Я., Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1956, 17, 204—213

Исследована возможность применения фенолов в качестве реактивов для открытия и определения малых кол-в  $\text{Au}$ . Чувствительность р-ции колеблется в пределах  $0,5\text{--}10\text{ }\mu\text{г}$  в 5 мл р-ра в зависимости от природы применяемого фенола. Изучена зависимость цвета и интенсивности окраски колл. р-ров  $\text{Au}$  от кислотности р-ра, продолжительности взаимодействия реагирующих в-в, присутствия электролитов, избытка реактивов в конц-ии  $\text{Au}$  в р-ре. Для определения  $\text{Au}$  анализируемый р-р, содержащий 20—100  $\mu\text{г}$   $\text{Au}$  (3+), и 10 мл буферного р-ра с рН 3—6 помещают в мерную колбочку емк. 25 мл, добавляют 1 мл 0,01 М р-ра фенола (фенол, пирокатехин, резорцин, гидрохинон, пирогаллол, флороглюцин,  $\alpha$ -нафтол,  $\beta$ -нафтол или тимол) и 1—2 капли 0,5%-ного р-ра крахмала для стабилизации золь  $\text{Au}$ , доводят водой до метки, перемешивают р-р и измеряют его оптич. плотность на фотоколориметре.

Содержание  $\text{Au}$  в р-ре находят по калибровочной кривой. В. Сазанова

**8434.** Об определении бериллия и алюминия фосфатным методом и о составе фосфатов бериллия и алюминия. Золотухин В. К., Доповіді та повідомлення. Львівськ. ун-т, 1955, вып. 6, ч. 2, 134—137

Изучена точность методов определения  $\text{Be}$  и  $\text{Al}$  в форме  $\text{BeNH}_4\text{PO}_4$  и  $\text{AlPO}_4$  и основность осаждаемых форм. Установлено, что при осаждении  $\text{Be}$  в форме  $\text{BeNH}_4\text{PO}_4$  результаты ниже результатов, полученных аммиачным методом, на  $\sim 3,8\%$ . Основность осадка фосфата  $\text{Be}$ , осажженного из 0,1 М р-ра  $\text{BeSO}_4$  при нагревании, соответствует 37,8—38,8%, а кислотность фильтрата 38,8—39,6% взятой соли  $\text{Be}$  (в  $\mu\text{г}$ ); основность фосфата  $\text{Be}$ , осажженного при нагревании из 0,05 М р-ра, и кислотность фильтрата на 9—10% выше; при осаждении на холоду из 0,1 и 0,05 М р-ров основность и кислотность на 2—4% ниже. Кислотно-основной баланс р-ции показывает, что осадок представляет собой смесь  $\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2$  и основных или кислотно-основных солей  $(\text{BeOH})_2\text{HPO}_4$  или  $(\text{Be}_2\text{O})\text{HPO}_4$  в зависимости от условий осаждения. Кислотность фильтрата обусловлена образованием  $\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2$  и основных солей. При осаждении  $\text{AlPO}_4$  при рН 4,0 10-кратным кол-вом  $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$  основность соли равна 4,3%; результаты весового определения  $\text{Al}$  в форме фосфата ниже результатов, полученных при осаждении аммиаком, на  $\sim 1\%$ . Сделан вывод, что при получении осадков средних фосфатов необходим контроль рН р-ра при осаждении; осаждение следует вести на холоду и применить большой избыток осадителя. Т. Левин

**8435.** Спектрофотометрическое определение щелочноземельных металлов с помощью мурексида, эриохрома черного Т и о-крезолфталейна. Поллард, Мартин (The spectrophotometric determination of the alkaline earth metals with murexide, eriochrome black T and with o-cresolphthalein complexone. Pollard F. H., Martin J. V.), Analyst, 1956, 81, № 963, 348—353 (англ.)

Предложены новые методы определения следов  $\text{Sr}$  с помощью мурексида (I);  $\text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ca}$  с помощью о-крезолфталейна (II). Даны видоизмененные методы определения  $\text{Ca}$  с помощью I и  $\text{Mg}$  с помощью эриохрома черного Т (III). При определении  $\text{Ca}$  с помощью I измеряют оптич. плотность (ОП) р-ра комплекса  $\text{Ca}$  с I при 506 м $\mu$ ; калибровочная кривая сохраняет линейность в пределах 0—1,2 мг/л  $\text{Ca}$ , наклон 0,309 ед. ОП на мг/л  $\text{Ca}$ . При увеличении конц-ии I линейный участок кривой увеличивается. При определении  $\text{Sr}$  с I измеряют ОП при 525 м $\mu$ ; калибровочная кривая сохраняет линейность в пределах 0—10 мг/л  $\text{Sr}$ , наклон 0,0792 ед. ОП на мг/л  $\text{Sr}$ . При определении  $\text{Mg}$  с помощью III измеряют ОП при 520 м $\mu$ ; наклон линейного участка 0,888 ед. ОП на мг/л  $\text{Mg}$ . В случае определения  $\text{Ca}$  с помощью II измеряют ОП при 575 м $\mu$ ; калибровочная кривая нелинейна, но кривизна ее незначительна. В случае определения  $\text{Sr}$  с помощью II измеряют ОП при 575 м $\mu$ ; калибровочная кривая линейна в интервале 0—2,8 мг/л  $\text{Sr}$ , наклон 0,373 ед. ОП на мг/л  $\text{Sr}$ . При определении  $\text{Ba}$  с помощью II измеряют ОП при 575 м $\mu$ ; калибровочная кривая линейна в интервале 0—5 мг/л  $\text{Ba}$ , наклон 0,239 ед. ОП на мг/л  $\text{Ba}$ . Описанными методами определяют до 0,5  $\mu\text{г}$   $\text{Mg}$ , 0,75  $\mu\text{г}$   $\text{Ca}$ , 1,5  $\mu\text{г}$   $\text{Sr}$  и до 2,0  $\mu\text{г}$   $\text{Ba}$  с точностью 10%. А. Зоуля

**8436.** Изучение метода определения кальция и магния в материалах с большим содержанием железа титрованием двунатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты. Эскелунд, Браун (Investigation of the determination of calcium and magnesium by E. D. T. A. titration in samples high in iron content. Eskelund Gerald R., Brown

Francis E.), Proc. Louisiana Acad. Sci., 1956, 18, 105—107 (англ.)

Проверен метод удаления Fe из анализируемого р-ра, основанный на образовании диэтилдитиокарбаматного комплекса Fe и последующем экстрагировании этого комплекса изоамиловым спиртом (Cheng и др., *Analyt. Chem.*, 1952, 24, 1186), и разработан новый метод, основанный на экстрагировании Fe из р-ра HCl эфиром. Анализируемый материал (цемент) растворяют в 6 н. HCl, прибавляют бромную воду для окисления  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$ , выпаривают досуха, остаток растворяют в 6,2 н. HCl, отфильтровывают  $SiO_2$  и из алиquotной части р-ра эфиром экстрагируют  $FeCl_3$ . К водн. фазе прибавляют KOH или NaOH, pH р-ра аммиачным буферным р-ром доводят до 10 или 8—10 и титруют двуназевой солью этилендиаминтетрауксусной к-ты с применением в качестве индикатора мурексиды или эриохрома черного Т соответственно для Ca или Mg. При работе по обоим методам следует обратить особое внимание на точное поддержание pH титруемых р-ров, так как окраска индикаторов устойчива лишь в цел. области pH. Замена  $NH_4OH$  р-ром KOH или NaOH при нейтр-ции кислот р-ров имеет существенное значение, потому что при применении  $NH_4OH$  вследствие буферного действия  $NH_4Cl$  переход окраски индикатора нечеток. При работе по 1-му методу следует учесть, что введение в р-р большого кол-ва диэтилдитиокарбамата также приводит к смазыванию конечной точки титрования. Изученные два метода удаления Fe наряду с классич. методом (осаждение  $Fe(OH)_3$ ) вполне могут применяться при титриметрич. определении Ca и Mg, причем более точные результаты дает диэтилдитиокарбаматный метод. Р. Моторкина

8437. Удаление мешающих ионов с помощью 8-оксидинолина при титровании кальция и магния этилендиаминтетрауксусной кислотой. Акаханэ, Такаха (カルシウム、マグネシウムの Versenate 滴定における妨害イオンのオキシニンによる除去、赤羽政亮, 田中親房), *日本化学雑誌*, Нихон кагаку дацсэи, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 1, 40—43 (япон.)

8438. Микроопределения кальция и магния в золе биологических тканей. Гризуолд, Пейс (Microdetermination of calcium and magnesium in tissue ashes. Griswold Robert L., Pace Nell o), *Analyt. Chem.*, 1956, 28, № 6, 1035—1037 (англ.)

Золу, полученную при сжигании биол. тканей (0,5—1 г) при помщи конц.  $HNO_3$  и 70—72%-ной  $HClO_4$ , растворяют в воде, р-р разбавляют до 50 мл и алиquotную порцию р-ра (10 мл) пропускают через колонку дауэкс-50 в H-форме (высота 10 см, диам. 0,5 см). Все катионы и  $PO_4^{3-}$  адсорбируются смолой;  $PO_4^{3-}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  вымывают HCl. При скорости истечения 4 мл/час 1 н. HCl вымывает в течение 45 мин.  $PO_4^{3-}$ , 3 н. HCl вымывает в течение последующих 105 мин.  $Mg^{2+}$  и в течение последующих 135 мин. —  $Ca^{2+}$ . Последние 2 фракции собирают, выпаривают досуха, остаток растворяют в воде, р-р титруют р-ром комплекса III (4,5 г в 100 мл воды) при pH 10,5 с эриохромом черным Т в качестве индикатора. При титровании Ca для повышения отчетливости конечной точки рекомендуется добавить 0,025 мл р-ра  $Mg^{2+}$  (~1 г  $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$  в 1 л р-ра). Т. Леви

8439. Определение содержания магния в металлическом титане с помощью титанового желтого. Момоки, Арима (チタン黄法による金属チタン中マグネシウムの定量. 桃木弘三, 有馬達雄), *分析化学*, Бунсэи кагаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 9, 581—582 (япон.)

8440. Скоростной метод анализа магниевого электролита. Эгамн, Хосода (マグネシウム電解溶の迅

速分析法. 江上一郎, 細田正), *生産研究*, Сэйсан кэнкю, 1956, 8, № 1, 20 (япон.)

Для определения Ca и Mg в магниевых электролитах применен известный метод комплексометрич. титрования этилендиаминтетрауксусной к-той в присутствии индикаторов мурексиды (Ca) и эриохрома черного Т (Mg).

Ф. Судаков

8441. Определение окиси кальция и окиси магния в магнезите. Юань Сю-шунь, Сянь Чжэньго, Ван Цзюнь-жэнь (菱鎂礦中氧化鈣和氧化鎂の測定. 袁秀順, 賈振國, 王君仁), *科學通報*, Касюэ тунбао, 1955, № 12, 67—69 (кит.)

8442. Химический анализ с помощью этилендиаминтетраацетатных комплексов. I. Разделение ионов бария и свинца с применением ионообменника. Такадацу (EDTA 錯鹽を用いる化学分析. 第1報. イオン交換樹脂によるバリウムと鉛の分離. 竹田津富次), *日本化学雑誌*, Нихон кагаку дацсэи, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 7, 756—757 (япон.)

8443. Изучение методов испытания чистоты. X. Испытание предельной чувствительности пробы на сульфаты. Симмерман, Реймерс. XI. Определение следов бария. Крог-Свенсен, Реймерс (Undersøgelser over renhedsprøver. X. Graenseprøve for sulfat. Zimmermann J., Reimers F. XI. Graenseprøve for baryum. Krogh-Svendsen E., Reimers F.), *Dansk tidsskr. framaci*, 1956, 30, № 3, 77—114; № 5, 145—156 (дат.; рез. англ.)

X. Изучено влияние различных факторов на осаждение  $BaSO_4$  из слабосолянокислых р-ров без применения затравки при кристаллизации. Хорошие результаты получаются при использовании 1 М  $BaCl_2$  в качестве осадителя. Однако присутствие  $KNO_3$  уменьшает чувствительность р-ции, понижает скорость осаждения и воспроизводимость результатов (BP). Подкисление уксусной к-той повышает чувствительность, но не влияет на BP. Лучшие результаты получают при осаждении  $BaSO_4$  с помощью реактива с затравкой. Последний представляет собой 1 М  $BaCl_2$ , в котором осаждено небольшое кол-во  $BaSO_4$ . Введение спирта в р-р  $BaCl_2$ , использованный для приготовления реактива, повышает BP. Добавки 30 об. % спирта к р-ру сульфата, используемому для приготовления реактива с затравкой, обеспечивают хорошую BP, даже при осаждении из р-ров  $KNO_3$ . Из 4 проверенных методов наилучшую BP обеспечивает осаждение  $BaSO_4$  реактивом с затравкой, который готовят добавлением 5 капель р-ра 100 г/мл  $SO_4^{2-}$  в 30%-ном спирте к 1 мл 1 М  $BaCl_2$ .

Более простой метод испытания на  $SO_4^{2-}$  сводится к осаждению 1 М р-ром  $BaCl_2$ , предварительно отфильтрованным и выдержанным некоторое время после приготовления. 1 мл такого р-ра добавляют к смеси 10 мл испытуемого р-ра с 1 мл 2 М HCl или  $CH_3COOH$ . Смесь взбалтывают 10 сек. и через 5 мин. нефелометрируют. В солях, препятствующих осаждению  $BaSO_4$  (нитраты, оксалаты), более надежно применять вышеуказанный реактив с затравкой.

Н. Полянский  
XI. Для определения Ba в солях Ca применяют следующий метод: к 6 каплям р-ра  $Ba^{2+}$  (50 мг  $Ba^{2+}$  в форме  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  растворяют в 1 мл воды и добавляют 86%-ный  $C_2H_5OH$  до 100 мл) (I), добавляют 1 мл 0,1 М  $H_2SO_4$ , к этому р-ру через 1 мин. приливают исследуемый р-р и встряхивают 10 сек. Степень помутнения определяют через 5 мин. сравнением с эталоном. Если исследуемый р-р не должен содержать Ba, для сравнения пользуются контрольной пробой, состоящей из I и 10 мл воды. Если присутствие Ba допустимо, сравнивают с эталоном, полученным из 1 мл I, 1 мл 0,1 М  $H_2SO_4$  и 10 мл воды. Метод дает хорошую воспроиз-



изводимость результатов, осаждение происходит быстро, чувствительность изменяется мало. Сообщение IX, РЖХим, 1956, 26058 М. Пасманик

**8444. Метод количественного определения RaA и RaF в радиоактивных источниках.** Иси мори, Хатаэ (放射能泉水中のラジウム A およびラジウム F の定量法・石森富太郎, 波多江一八郎), 日本化学雑誌, Нихон какаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 1, 122—124 (япон.)

Предложен новый простой метод определения RaA и RaF в радиоактивных источниках, основанный на экстрагировании RaA и RaF р-ром дитизона в  $\text{CCl}_4$  из азотнокислого р-ра (3%) и последующем анализе кривой убывания радиоактивности. В этих условиях Pb не экстрагируется, и помехи со стороны RaB( $\text{Pb}^{214}$ ) и ThB( $\text{Pb}^{212}$ ) незначительны. При определении RaA, имеющего короткий период полураспада, в качестве носителя используется RaF с более длинным периодом полураспада. Метод дал удовлетворительные результаты при определении RaA и RaF в источнике Икада (префектура Симанэ). Содержание RaF  $0,73 \cdot 10^{-10}$  кюри/л, RaA  $3000 \cdot 10^{-10}$  кюри/л. Одновременно определено содержание Rn  $4980 \cdot 10^{-10}$  кюри/л, между Rn и RaA радиоактивного равновесия не наблюдается. Л. Левин

**8445. Титриметрическое определение цинка и свинца в пигментах при помощи двуназисовой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты.** О'Лири, Хейнс (The volumetric determination of zinc and lead in paint pigments by the EDTA method. O'Leary Mary Adeline, Heines Virginia), Trans. Kentucky Acad. Sci., 1955, 16, № 4, 80—84 (англ.)

Для определения Zn и Pb в пигментах применен метод комплексогенит. титрования двуназисовой солью этилендиаминтетрауксусной к-ты (I) с применением эриохрома черного Т в качестве индикатора. Навеску пигмента растворяют в конц. HCl при слабом нагревании и разбавляют до определенного объема. 10—15 мл р-ра переносят в стакан емк. 150 мл, добавляют кристаллы винной к-ты и 2 капли метилового красного (0,02% в спирт. р-ре) и нейтрализуют  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1 : 3) до желтого окрашивания. К нейтрализованному р-ру добавляют 10 мл буферного р-ра (54 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 350 мл конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$  в 1 л  $\text{H}_2\text{O}$ ) (II), 2—5 мл р-ра KCl (200 г KCl в 1 л  $\text{H}_2\text{O}$ ) и щепотку индикаторного порошка (1 г эриохрома черного Т с 400 г NaCl) и немедленно титруют 0,01 М р-ром I (3,772 г I в 1 л  $\text{H}_2\text{O}$ ) до перехода окраски р-ра от виннокрасной до чисто синей (1 мл 0,01 М I соответствует 2,0721 мг Pb). По окончании титрования медленно добавляют разб. р-р формальдегида до красного окрашивания р-ра и через 1—2 мин. вторично титруют р-ром I до синего окрашивания (1 мл р-ра I соответствует 0,8138 мг Zn). Для определения суммы Zn и Pb к аликвотной части нейтрализованного р-ра добавляют 10 мл II, щепотку индикаторного порошка и титруют р-ром I до чисто синего окрашивания (сумма Pb и Zn). К другой аликвотной части р-ра добавляют 10 мл II, 2—5 мл р-ра KCl, щепотку индикаторного порошка и титруют р-ром I до синего окрашивания (Pb). Результаты титрований указанными способами сходятся с результатами ферроцианидного метода определения Zn. Г. Альтерзон

**8446. Новый метод титриметрического определения кадмия.** Басинская, Орыльская (Nowa metoda mierzycowego oznaczania kadmu. Basińska Halina, Orylska Krystyna), Roczn. chem., 1956, 30, № 1, 281—290 (польск.; рез. англ.)

Разработан объемный метод определения Cd, состоящий в непосредственном титровании титрованного р-ра  $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  при помощи исследуемого р-ра соли Cd в присутствии индикаторов: ализаринсульфоната натрия, крезолового пурпурового, бромтимолового синего. Метод нельзя применять в присутствии катионов,

образующих малорастворимые ферроцианиды (Zn, Cu, Pb), а также в присутствии калиевых солей, с которыми  $\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  образует комплексные соединения переменного состава. Проводятся сравнительные определения Cd в  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{CdBr}_2$  при помощи электролитич. и разработанного методов. Во время титрования 0,1 М  $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  объемом не  $\leq 20$  мл при помощи 0,25 М р-ра соли Cd с pH 5,35 разница определения между двумя методами не превышала 0,5%.

J. Mlodecka

**8447. О йодометрическом методе определения кадмия.** Дарбинян М. В., Арутюнян А. А., Изв. АН АрмССР. Физ.-матем., естеств. и техн. н., 1956, 9, № 2, 23—29 (рез. арм.)

1. Анализируемый р-р обрабатывают избытком  $\text{NH}_3$  (или подщелачивают NaOH), нагревают, добавляют избыток насыщ. р-ра  $\text{CS}(\text{NH}_4)_2$  (5—15 мл) и кипятят 3—5 мин. Выпавший желтый осадок CdS отфильтровывают и промывают водой (5—6 раз). Осадок вместе с фильтром переносят в колбу, где производилось осаждение, прибавляют определенный объем 0,1 н. р-ра  $\text{I}_2$ , колбу закрывают пробкой, оставляют на 10—20 мин. (лучше в темном месте). После завершения р-ции избыток  $\text{I}_2$  оттитровывают 0,1 н. р-ром  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , добавляя к концу титрования р-р крахмала. 2. Анализируемый р-р подкисляют HCl (pH  $\geq 0,4$ ), нагревают до 60—70° и пропускают медленный ток  $\text{H}_2\text{S}$ , выдерживают 3—5 мин. на горячей плитке, осадок CdS быстро отфильтровывают, промывают водой 4—5 раз и далее поступают, как описано выше. При определении 1,5—67 мг Cd по обоим вариантам ошибка не превышает  $\pm 3\%$ . Метод применен для определения Cd в некоторых комплексных соединениях. В. Сазанова

**8448. Определение кадмия в техническом цинке и сплаве Вуда.** Нордлинг (Determination of cadmium in spelter and in Wood's alloy. Nordling Walter D.), Chemist. Analyst, 1956, 45, № 2, 44—45 (англ.)

Пробу технич. цинка, содержащую  $\sim 4,5$  мг Cd, растворяют в миним. кол-ве  $\text{HNO}_3$  (1 : 1), кипятят для удаления оксидов азота, добавляют цитрат аммония (6 г на 1 г пробы), разбавляют до 175 мл, добавляют 4—5 капель тимолфталена и 40%-ного р-ра NaOH до появления синей окраски. Р-р фильтруют через ватман № 42, промывают 5 раз 10-мл порциями воды, фильтрат разбавляют до 250 мл, приливают 100 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , к которому добавлена капля  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1 : 1), нагревают до 60° и добавляют 11,5—12 мл спирт. р-ра бензоксазола (0,2 г в 100 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), охлаждают в течение 1 часа, при периодич. помешивании, фильтруют через взвешенный стеклянный фильтр средней пористости с отсосом, осадок промывают 50 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (1 : 1) с добавлением 1 капли  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1 : 1) и затем 50—75 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ; отключают отсос, фильтр наполняют ацетоном, через 3 мин. подключают отсос, промывают 10 мл ацетона и фильтр с осадком сушат 2 часа при 60°. Вес осадка, умноженный на 0,2109, равен Cd. При анализе сплава Вуда 0,35 г растворяют в 10 мл HCl (1 : 1) + 5 мл  $\text{HNO}_3$  (1 : 1), разбавляют до 100 мл. К 10 мл аликвотной пробы добавляют 3 г цитрата аммония, разбавляют до 175 мл, приливают 4—5 капель тимолфталена и доводят до щел. р-ции добавлением 40%-ного р-ра NaOH. Фильтруют и промывают, как было указано выше, разбавляют до 250 мл, добавляют 100 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и после перемешивания — снова NaOH до появления синей окраски, нагревают до 60°, приливают 12—13 мл р-ра бензоксазола и ведут анализ, как при определении Cd в Zn. Ошибка определения  $\leq 3\%$ .

М. Пасманик

**8449. Косвенный фотометрический метод определения ртути.** Модряну (Metodă colorimetrică de determinare indirectă a mercurului. Modreanu

Florin), Studii și cercetări științ. Acad. RPR. Fil. Iași, 1955, 6, № 3-4, 231—235 (рум.; рез. русс., франц.)

Ион  $\text{Hg}^{2+}$  выделяют в виде  $[\text{HgPy}_2]\text{Cr}_2\text{O}_7$  в присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и пиридина; комплекс после отфильтровывания разлагают едким натром, затем р-р слабо подкисляют уксусной к-той. Окраску иона  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  сравнивают в колориметре Дюбоска с окраской эталонов, приготовленных из чистых р-ров  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Описано приспособление для фильтрования и сравнения интенсивности окраски. В. Сазанова

8450. Фотонейфелометрическое определение сулемы с уротропином и йодидом калия. Касьяненко С. Н., Ж. аналит. химии, 1956, 11, № 4, 500—502

Разработан метод фотонейфелометрич. определения  $\text{HgCl}_2$ , основанный на образовании устойчивой мути в результате р-ции  $\text{Hg}^{2+}$  с уротропином и КJ. К анализируемому р-ру (0,5—0,8 г/мл) прибавляют определенное кол-во 0,1 н. р-ра уротропина (0,95 мл) и КJ (0,05 мл); р-р разбавляют до 50 мл и нефелометрируют на дифференциальном фотонейфелометре, применяя стандартные р-ры  $\text{HgCl}_2$  с содержанием 0,5—0,8 г  $\text{HgCl}_2$  в 1 мл. Открываемый минимум  $\text{HgCl}_2$  0,2 г/мл с ошибкой  $\pm 1,5\%$ . Р. Моторкина

8451. Понообменно-спектрофотометрическое определение алюминия. Хортон, Томасон (Ion exchange - spectrophotometric determination of aluminum. Horton A. D., Thomason P. F.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 8, 1326—1328 (англ.)

Для определения Al в отсутствие Pb навеску образца растворяют в HCl или  $\text{HClO}_4$ , р-р выпаривают досуха и разбавляют до определенного объема 9M HCl. Большие кол-ва Cr предварительно удаляют. Концы колонки, заполненной смолкой дауэкс-4 и промытой 9M HCl, опускают в мерную колбу емк. 50 мл. Пропускают через колонку аликвотную часть анализируемого р-ра, затем 15 мл 9M HCl. Выпаривают содержимое колбы досуха, охлаждают и прибавляют конц. HCl и пиридин в кол-вах, зависящих от содержания в р-ре Ni. Прибавляют 15 мл буферного р-ра алюминия, помещают колбу на 5 мин. в кипящую воду, охлаждают и разбавляют р-р до метки. Измеряют светопоглощение р-ра при 525 мμ на спектрофотометре Бекмана (модель В), применяя в качестве нулевого р-ра  $\text{H}_2\text{O}$ . Описано определение Al в присутствии Pb. Точность метода 1,5% при содержании Al 5—50 γ. Метод применим к Cu-Al, U-Al, Sn-Pb-сплавам, нержавеющей стали и сплавам на основе Fe. Ф. Липкова

8452. Использование реакции  $\text{Al}^{27}(\alpha, n)\text{P}^{30}$  в аналитической химии. Удеблад, Удеблад (Analytical use of the  $^{27}\text{Al}(\alpha, n)^{30}\text{P}$  reaction. Odeblad Erik, Odeblad Stig), Analyt. chim. acta, 1956, 15, № 2, 114—117 (англ.; рез. нем., франц.)

Ядерная р-ция  $\text{Al}^{27}(\alpha, n)\text{P}^{30}$  использована для быстрого и простого колич. определения Al в различных образцах. Определению мешают Mg и В. α-Излучателем служит  $\text{Po}^{210}$  (~15 мкюри), нанесенный на платиновую мишень. Время облучения  $300 \pm 2$  сек. Через  $20 \pm 2$  сек. после конца облучения измеряют активность образца на Г.—М.-счетчике в течение  $300 \pm 2$  сек. (время измерения фона такое же). Для сравнения результатов, полученных в разное время, необходимо вводить поправку на распад  $\text{Po}^{210}$ . Между содержанием Al в образце и полученной активностью существует линейная зависимость. Точность метода зависит от геометрии, воспроизводимости (изменение расстояния на 0,1 мм между источником и образцом вносит ошибку в 5%), времени облучения и измерения и плотности образца. Погрешность однократного определения — 5%. В. Шубко

8453. Определение алюминия в железе и стали при

помощи хроматографического разделения. Бишоп (The determination of aluminum in iron and steel with the aid of chromatographic separation. Bishop J. R.), Analyst, 1956, 81, № 962, 291—294 (англ.)

Для выделения Al из железа и стали использована колонка целлюлозы (5 г), обработанной 90 мл разб. HCl (1:5); после оседания целлюлозы в трубке ее промывают 200 мл разб. HCl, 200 мл воды, 100 мл метилэтилкетона (I) и 100 мл смеси для вымывания (80 мл HCl с постоянной т-рой кипения и 1920 мл I). Навеску стали 0,1—1 г (содержание Al ~50 γ) растворяют в 10 мл конц. HCl, добавляют 10 мл воды и окисляют добавлением 10 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; выпаривают до ~5 мл и быстро вводят достаточное кол-во I и несколько капель конц. HCl (для получения гомог. р-ра). При анализе ковкой стали кол-во I составляет 25—50 мл. Р-р вносят в колонку и промывают порциями (по ~2 мл) смеси для вымывания до полного удаления Fe; затем пропускают еще 50 мл указанной смеси. Вывекающий р-р отбрасывают и вымывают из колонки Al 200 мл разб. HCl. Р-р Al выпаривают досуха, добавляют 0,5 мл 60%-ной  $\text{HClO}_4$ , выпаривают, остаток растворяют в малом кол-ве разб.  $\text{HClO}_4$  (1:1), добавляют 2 капли р-ра метилового красного и подщелачивают 10%-ным р-ром NaOH; подкисляют 1 н.  $\text{HClO}_4$ , добавляют 0,2 мл 5 н.  $\text{HClO}_4$ , 1 мл 2 н.  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , 5 мл 0,1%-ного р-ра солюхрома фиолетового RS, разбавляют до 10 мл, выдерживают 5 мин. при 55—70°, охлаждают, деаэрируют и полярографируют с капельным Hg-электродом от 0 до —0,8 в (стандартный  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -электрод). В присутствии Ni последний попадает в вытекающий р-р вместе с Al и может быть удален непродолжительным электролизом на Hg-катоде. Т. Левин

8454. Спектрофотометрическое определение алюминия в медных сплавах. Дозинель (Dosage spectrophotometrique de l'aluminium dans les alliages cuivreux. Dozinel Charles), Chim. analyt., 1956, 38, № 7, 244—249 (франц.)

Разработан метод прямого определения 0,01—10% Al в латунях и бронзах при помощи эриохромцианина. Для установления оптимального для спектрофотометрич. измерений значения pH (5,1—5,2) употребляют буферный р-р, содержащий  $\text{NH}_4$ -соль тигмоликовой к-ты (I). При содержании Al 0,25—2,5% навеску сплава 250 мг обрабатывают разб. HCl (уд. в. 1,135) и ~5 мл 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$ , после растворения нагревают для удаления избыточного  $\text{O}_2$  и кипятят 20—30 сек. Охлаждают, разбавляют до 250 мл, к 10 мл полученного р-ра добавляют при перемешивании 20 мл р-ра эриохромцианина (0,1%-ного) и 20 мл буферной смеси (200 мл р-ра  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (350 г/л), разбавляют до ~600 мл, прибавляют 25 мл I и 20 мл конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; разбавляют до 1 л и прибавляют конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$  до pH  $7,0 \pm 0,2$ ; разбавляют до 100 мл, вносят приготовленный р-р в кювету (диам. 16 мм) спектрофотометра Колемана и через 20 мин. спектрофотометрируют при 610 мμ. В качестве р-ра сравнения употребляют р-р контрольного опыта (с 250 мг электролитич. Cu). В качестве стандартных р-ров употребляют р-ры электролитич. Cu с добавкой р-ра Al. При содержании Al 2,5—10% 250 мг сплава обрабатывают 28 мл разб. HCl и 5 мл 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$ , разбавляют до 1 л и отбирают аликвотную порцию 10 мл. При содержании Al (0,01—0,25%) 1 г сплава обрабатывают 11 мл разб. HCl и 7 мл 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Продолжительность анализа 35—40 мин. При увеличении кол-ва I в 6 раз Zn не мешает; при >40 мг Cu pH конечного р-ра должен составлять  $4,0 \leq 10\%$  Sn и Pb и ~30% Mn не мешают; в присутствии Ni и Fe водит соответствующие поправки (1% Ni соответствует 0,005% Al; 1% Fe соответ-

стует 0,008% Al); <1% P, Sb, As не мешают; для предотвращения образования колл.  $\text{SiO}_2$  при анализе бронзы с 2,7% Si при растворении сплава следует применять нагревание. Т. Леви

**8455. Отделение редкоземельных элементов от нитрата тория. Лернер, Петретич** (Separation of rare earths from thorium nitrate. Lerner M. W., Petretic G. J.), *Analyt. Chem.*, 1956, 28, № 2, 227—229 (англ.)

Для отделения редкоземельных элементов (РЗЭ) от  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  перед их спектрографич. определением предложен метод, при котором основное кол-во Th экстрагируют дибукситетраэтиленгликолем (I), а остаток Th и другие примеси удаляют экстракцией  $\text{CHCl}_3$  в виде оксихинолинов. РЗЭ собирают осаждением в форме оксихинолинов на коллекторе Ла. Вычисленные коэфф. распределения для Th и Eu (применявшегося в форме  $\text{Eu}^{152-154}$ ) показывают возможность практически полного отделения от РЗЭ в системе 1—8 M  $\text{HNO}_3$ . К 300 мл смеси I-эфир добавляют 50 г Th ( $\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  и 7 мл конц.  $\text{HNO}_3$ , встряхивают до растворения солей, органич. фазу промывают 15 мл 8 M  $\text{HNO}_3$ , объединенную воду. фазу экстрагируют 200 мл смеси I-эфир. Водя. фазу разбавляют до ~100 мл, добавляют 10 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , устанавливают при помощи конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$  pH на уровне 1,5, охлаждают в ледяной бане, добавляют 3 г оксихинолина, устанавливают pH 4,2. Р-р экстрагируют р-ром оксихинолина в  $\text{CHCl}_3$  (10 г в 50 мл) ( $5 \times 10$  мл) и промывают  $\text{CHCl}_3$  ( $2 \times 25$  мл). Добавляют 1 мл коллектора Ла и 50 γ Ti (в форме р-ра сульфата, служащего внутренним стандартом при спектральном анализе), вносят ~10% (по объему) конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$  и нагревают до флоккуляции осадка. Последний отфильтровывают и прокалывают РЗЭ до окислов для последующего спектрального анализа. В случае необходимости производят последующее отделение Са, Mg, Be и Al. Выход Sm, Eu, Gd, Dy и Er составляет ~90%. Разделение продолжается ~4 часов. Т. Леви

**8456. Определение церия и хрома в церий-хром-урановых смесях. Банкс, О'Лафлин** (Determination of cerium and chromium in cerium-chromium-uranium mixtures. Banks Charles V., O'Laughlin Jerome W.), *Analyt. Chem.*, 1956, 28, № 8, 1338—1340 (англ.)

Для определения Cr навеску U-Cr-Ce-сплава помещают в стакан емк. 400 мл и растворяют в разб. HCl или  $\text{HNO}_3$ . Р-р переносят в мерную колбу и разбавляют до метки. Для анализа отбирают аликвотную часть р-ра, содержащую 2—50 мг Cr. Р-р переносят в конич. колбу емк. 500 мл, прибавляют 10 мл 72%-ной  $\text{HClO}_4$  и нагревают до начала выделения паров  $\text{HClO}_4$ . На горло колбы надевают насадку с обратным холодильником и дают выделяться парам в течение 3—5 мин. Р-р немедленно охлаждают, быстро разбавляют до 100—150 мл, прибавляют 2—3 г  $\text{NaHCO}_3$ , кипятят 10—15 мин. до прекращения р-ции на Cl- с влажной йодо-крахмальной бумагой, охлаждают, приливают 5 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , отмеренный избыток титрованного р-ра  $\text{FeSO}_4$ , 1 мл 0,001 M р-ра ферриона, являющегося индикатором, и оттитровывают избыток  $\text{Fe}^{2+}$  стандартным р-ром  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ . Для определения Ce аликвотную часть р-ра сплава помещают в стакан емк. 600 мл, приливают 5—10 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , выпаривают до начала выделения паров  $\text{SO}_3$ , охлаждают, разбавляют водой до 250 мл, прибавляют 0,05 г  $\text{AgNO}_3$ , 2 г  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , кипятят 20 мин. и охлаждают. Приливают отмеренный избыток титрованного р-ра  $\text{FeSO}_4$ , 1 мл 0,001 M р-ра ферриона и оттитровывают избыток  $\text{Fe}^{2+}$  стандартным р-ром  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ . Вносят поправку на Cr.

Ф. Линкова

**8457. Метод определения актиния по активному осадку. Пере, Хетлер** (Méthode de dosage de l'actinium par son dépôt actif. Perey Marguerite, Hettler André, C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 21, 2552—2555 (франц.))

Для выполнения определения к р-ру Ac, находящегося в равновесии с продуктами его распада, добавляют  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$  с таким расчетом, чтобы при действии  $\text{H}_2\text{S}$  выпало 35 мг сульфида. Р-р нагревают до 50°, пропускают 1 мин.  $\text{H}_2\text{S}$ , а затем отделяют осадок центрифугированием или фильтрованием. Сульфид промывают тремя порциями (по 1 мл) горячей 0,25 н. HCl, насыщ.  $\text{H}_2\text{S}$ . Осадок переносят на Al-подложку площадью 7 см<sup>2</sup>, высушивают и измеряют активность с помощью камеры Р<sub>2</sub> или растворяют осадок в  $\text{HNO}_3$ , разбавляют р-р до 2 мл и измеряют активность на торцевом счетчике (в обоих случаях измеряют спад активности AcB, находящегося в равновесии с  $\text{AcC}'$ ). Осадок сульфида свинца может сорбировать <40% RaAc, но после промывки содержание указанной активной примеси снижается до 0,01%. Промытый осадок содержит только 0,001% AcX и содержит Ac. Предлагаемый метод позволяет определить 0,01 мкюри, т. е.  $1,3 \cdot 10^{-10}$  г Ac в присутствии 20 г редкоземельных элементов. Абс. измерения кол-ва Ac выполняют с помощью камеры Р<sub>2</sub>. Н. Полянский

**8458. Титриметрический метод определения плутония с помощью этилендиаминтетрауксусной кислоты. Милнер, Вудхед** (The volumetric determination of plutonium with ethylenediaminetetra-acetic acid. Milner C. W. C., Woodhead J. L.), *Analyst*, 1956, 81, № 964, 427—429 (англ.)

Метод основан на способности  $\text{Pu}^{3+}$  давать комплекс с этилендиаминтетрауксусной к-той (I) и пригоден для определения миллиграммовых кол-в Pu. К ~2%-ному HCl-р-ру Pu прибавляют стандартный р-р I (0,01 M), разб.  $\text{NH}_4\text{OH}$  доводят pH до 2,5 и избыток I оттитровывают стандартным р-ром  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  (0,01 M) до изменения цвета смешанного индикатора (4 капли 0,05-ного р-ра ализаринового красного S+1 капля 0,10%-ного р-ра метиленового синего) от зеленого до пурпурного. Погрешность определения 1% при 10 мг Pu. В. Шубко

**8459. Попытки электрометрического определения солей одновалентного таллия методом поляризации индикаторного электрода. Михальский, Енджеевский** (Próby elektrometrycznego oznaczania soli talawych metodą polaryzacji elektrody wskaźnikowej. Michalski Eugeniusz, Jędrzejewski Włodzisław, Zesz. nauk. Uniw. Łódzkiego, Ser. 2, 1955, № 1, 127—131 (польск.; рез. русск., англ.))

Определение соли  $\text{Tl}^+$  осуществляли титрованием известного кол-ва KJ исследуемым р-ром  $\text{Tl}^+$ . Конеч титрования определяли по возвращению стрелки гальванометра в нулевое положение, обусловленному поляризацией индикаторного электрода (ИЭ) в точке эквивалентности. Система состояла из двух полужелтозлов: из ИЭ и электрода сравнения, соединенных с помощью солевого мостика с насыщ. р-ром  $\text{KNO}_3$ , и из зеркального гальванометра с чувствительностью  $1,9 \pm 0,5 \cdot 10^{-8}$  а/деление. ИЭ изготовляли из Pt-проволоки, диам. 0,5 мм и длиной 4 мм, а электрод сравнения — либо из Pt-проволоки, либо из Pt-пластинки с общей поверхностью ~0,3 см<sup>2</sup> (в первом случае электрод сравнения погружался в 0,02 н. KJ, к которому при постоянном перемешивании добавляли 1%-ный спирт. р-р  $\text{J}_2$ , а во втором случае — в насыщ. водн. р-р  $\text{TlJ}$ ). В первом случае погрешность определения для р-ров с конц-ией от 0,1 до 0,05 н. соответственно составляет от —0,5 до —1,2%, во втором случае — от 0,3 до 0,6%. При титровании в более разб. р-рах наблюдаются большие погреш-



ности. Посторонние электролиты влияют на результаты определений. Достоинством метода является простота установки по сравнению с применяемым до сих пор потенциометрич. методом. J. Vaedtke

**8460. Радиометрическое определение микроколичества таллия с применением таллия-204 в качестве индикатора. Иси мори, Такасима (追跡タリウム 204 を用いる微量タリウムの放射分析・石森富太郎, 高島良正), Япон. хим. журн., 1955, 76, № 8, 858—862 (япон.)**

**8461. Качественное и количественное определение германия. Минато (ゲルマニウムの分析法・漢秀雄), Япон. горно-хим. инст. журн., 1955, 23, № 12, 588—594 (япон.)**

Обзор. Библ. 34 назв.

**8462. Открытие германия фенилфлуороном. Стрессе комплексного соединения. Штипанитс, Хехт (Zum Nachweis des Germaniums mit Phenylfluorin und zur Konstitution der Komplexverbindung. Stipanits P., Hecht F.), Z. analyt. Chem., 1956, 152, № 1—3, 185—192 (нем.)**

Изучены условия повышения чувствительности р-ции (ЧР) с фенилфлуороном (I) (Gillis J. и др., *Analyt. chim. acta* (Amsterdam), 1947, 1, 302) добавлением несмешивающегося с водой органич. р-рителя (бензин, петр. эф., бензол, толуол, ксилол, этиловый эф., изомилловый эф., анизол,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ , бромистый этилен), извлекающего нерастворимое окрашенное комплексное соединение (КС) на поверхность раздела фаз. ЧР повышается с 3,3 до 0,02  $\gamma/\text{мл}$  Ge. 1 мл анализируемого р-ра разбавляют 5 мл воды, прибавляют 0,5 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 5 капель р-ра I, 1 мл  $\text{CCl}_4$  и встряхивают. При конц-ии Ge  $> 1 \gamma/\text{мл}$  появляется красное кольцо или пленка, поднимающаяся иногда по внутренней стенке пробирки. При конц-ии Ge  $< 0,05 \gamma/\text{мл}$  красное кольцо образуется через 1—2 мин., при 0,02  $\gamma/\text{мл}$  — через 0,5—1 час.  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  уменьшают ЧР, при  $\geq 50\%$  спирта р-ция не происходит. КС растворимо в щелочах и водн. пиридине, нерастворимо в органич. р-рителях и содержит 10,24% Ge. A. Немодрук

**8463. Открытие микроколичества германия анионообменной смолой, насыщенной гематоксилином. Какихана, Мори, Ямасаки (含ヘマトキシリン陰イオン交換樹脂によるゲルマニウムの微量検出法・垣花秀武, 森芳弘, 山崎一雄), Япон. хим. журн., 1955, 76, № 2, 215—217 (япон.)**

Анионообменную смолу, напр. амберлит IRA-411 (Cl-форма), погружают на 24 часа в смесь 0,1 н. HCl и спирт. р-ра гематоксилина. Полученную желтую смолу можно использовать в течение недели. В солянокислом р-ре, содержащем Ge, смола становится темно-красной. Оптимальная конц. HCl (к-ты) 0,1 н. Предел обнаружения Ge—0,05 и 0,003  $\gamma/\text{мл}$ . Требуется лишь несколько капель пробы. Al, As, Zn, Cd, Pb, Fe и др. мешают обнаружению Ge, поэтому они должны быть удалены предварительной обработкой р-ра пробы небольшим кол-вом катионообмен. смолы. Chem. Abstrs, 1955, 49, № 21, 14562. K. Y.

**8464. Изучение катионов, мешающих хроматографическому открытию германия с помощью окисленного гематоксилина. Оливейра, Пинье-ру-Дик (Estudo sobre a interferência de cations na detecção cromatográfica de Germanio pela hematoxilina oxidada. Oliveira Nora, Pinheiro Dick Yeda), Engenharia e quim., 1956, 8, № 2, 11—13 (порт.; рез. англ.)**

Изучено 16 катионов, мешающих определению Ge хроматографией на бумаге с окисленным гематокси-

лином, с использованием в качестве р-рителя смеси: изобутиловый спирт-HCl- $\text{H}_2\text{O}$  (85:15:100). Аналогичную цветную р-цию с гематоксилином дают только  $\text{Sb}^{3+}$  и  $\text{Sn}^{2+}$ , которые, однако, легко отделяются от  $\text{Ge}^{4+}$  благодаря различию  $R_f$ . M. Пасманик

**8465. О спектрографическом определении германия в углях. Гангули, Датта (A note on spectrographic determination of germanium in coals. Ganguly N. C., Dutta D. P.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B—C)15, № 6, B327—B328 (англ.)**

При спектрографич. определении Ge в углях в качестве внутреннего стандарта применена Cu. Стандарты готовят смешением в агаровой ступке определенного кол-ва  $\text{GeO}_2$  с основными компонентами золы угля и постоянным кол-вом Cu (0,75%) на каждый образец. Озоление угля производят при 400° для предотвращения испарения Ge. 10 мг определяемого или стандартного образца смешивают с равным кол-вом порошка графита и вносят в кратер анода. Анод и катод — графитовые. Диамет. и глубина кратера соответственно равны 4 и 5 мм, диамет. анода 6 мм. Источник возбуждения — дуга постоянного тока. Сила тока 9а, напряжение 220 в. Дуговой промежуток между электродами 3 мм. Рабочие линии: Ge 2651,1 и Cu 2618,4 А. Среднее отклонение  $\pm 4$ —5%. Д. Кузнецов

**8466. Полирографическое определение олова в минералах в присутствии вольфрама. Ху Юнь-хуа, Су Шу-инь (含錫礦石中鉛的極譜法測定・胡蕪華, 孫淑英), Китай. хим. журн., 1956, 22, № 2, 112—116 (кит.; рез. англ.)**

Описан метод полирографич. определения Sn в присутствии W с применением в качестве фона  $5 \pm 0,5$  н. HCl.  $E_{1/2}$  W в 6, 8 и 10 н. HCl соответственно равна —0,71; —0,65 и —0,61 в, все они совпадают с  $E_{1/2}$  Sn. Однако в среде  $5 \pm 0,5$  н. HCl большая часть  $\text{H}_2\text{WO}_4$  выпадает в осадок и  $E_{1/2}$  W сдвигается к более отрицательным значениям потенциала (—0,75 в), тогда как  $E_{1/2}$  Sn остается равным —0,58 в. Влияние W, таким образом, почти полностью исключается. Резюме авторов

**8467. Фотометрическое определение олова с помощью фенилфлуорона. Определение олова в свинце и 1%-ных сурьмяносвинцовых сплавах. Льюк (Photometric determination of tin with phenylfluorone. Determination of tin in lead and 1% antimony-lead alloys. Luke C. L.), *Analyt. Chem.*, 1956, 28, № 8, 1276—1279 (англ.)**

При определении Sn в органич. в-вах их разрушают окислением смесью  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ ; при анализе неорганич. в-в Sn выделяют обычными классич. методами. Р-р после соответствующей обработки охлаждают и переносят в делительную воронку емк. 125 мл, прибавляют 25 мл 1%-ного р-ра диэтилдитиокарбамата диэтиламмония в  $\text{CHCl}_3$ , встряхивают 30 сек., нижний слой сливают и отбрасывают, экстракт дважды промывают 5 мл  $\text{CHCl}_3$ . Водн. р-р выливают в конич. колбу емк. 125 мл, нагревают до 50° и вновь вливают в делительную воронку. Прибавляют 2 мл 10%-ного р-ра тиогликолевой к-ты, 1 мл р-ра KJ + аскорбиновой к-ты, встряхивают и оставляют на 10 мин. для восстановления Sn. Р-р охлаждают, обмывают воронку водой, прибавляют 10 мл 1%-ного р-ра диэтилдитиокарбамата, встряхивают 30 сек., и сливают нижний слой в конич. колбу емк. 125 мл; экстракт промывают 5 мл  $\text{CHCl}_3$ . Водн. р-р, оставшийся в воронке, отбрасывают. К р-ру в колбе приливают 2 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1$  мл  $\text{HNO}_3 + 0,5$  мл  $\text{HClO}_4$  и нагревают до удаления  $\text{CHCl}_3$  и затем до появления паров  $\text{SO}_3$ , охлаждают, последовательно обрабатывают 0,25 мл  $\text{HClO}_4$  и 5 мл

$\text{H}_2\text{SO}_4$ , отдымляют, охлаждают, прибавляют 9 мл воды, вновь охлаждают и прибавляют 1 мл 3%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 10 мл буферного р-ра ( $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$ ), 1 мл 1%-ного р-ра гуммиарабика и 10 мл 0,01%-ного р-ра фенилфлуорона, перемешивая после добавления каждого реактива. Спустя 5 мин. приливают ~16 мл  $\text{HCl}$  (1:9), переносят р-р в мерную колбу емк. 50 мл, разбавляют до метки  $\text{HCl}$  (1:9) и перемешивают. Порцию р-ра немедленно фотометрируют при 510 мμ по отношению к воде. Разработанный авторами метод применен для определения Sn в Pb и Sn-Pb-сплавах.

Ф. Линкова

**8468. Аналитические методы для определения продуктов распада. Олово и сурьма.** Кук (Analytical methods for fission product: tin and antimony. Cook G. B. Repts. Atomic Energy Res., Establ., 1955, № C/R 424, 5 pp., ill.) (англ.)

Разделение Sb и Sn основано на отгонке  $\text{SbCl}_3$  из среды  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-HCl}$  и последующей отгонке Sn в присутствии HBr (в присутствии малого кол-ва  $\text{Sb SnCl}_4$  отгоняют при 200—220° из среды  $\text{HClO}_4\text{-HCl}$ ). Sn (4+) осаждают фениларсоновой к-той в присутствии лимонной к-ты и  $\text{HCl}$ ; Sb выделяют в форме  $\text{SbH}_3$  электролизом на Pb-катоде в атмосфере  $\text{H}_2$  ( $\text{SbH}_3$  удаляется с током  $\text{H}_2$  и может быть задержан в форме  $\text{Ag}_3\text{Sb}$  или нагреванием с образованием зеркала). Даны прописи определения Sb и Sn.

Т. Леви

**8469. Определение свинца при помощи хромовой кислоты.** Чжоу Да-вэй (鉻酸法定鉛的一些意見. 周大維), Хуасюэ шицзе, 1955, № 8, 396 (кит.)

**8470. Весовое определение свинца в виде пикролата в присутствии цинка и влияние различных катионов на это определение.** Иман (ビクロン酸による亜鉛と共存する鉛の定量および他種金属イオンの影響について・今井弘), Япон. хим. сообщ., Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, № 7, 770—774 (япон.)

**8471. Полярографический метод определения свинца в шлаках свинцовоплавильной печи.** Ли Хуан (煉鉛爐渣中鉛的極譜測定・李晃), Хуасюэ шицзе, 1955, № 11, 525—526 (кит.)

**8472. Определение титана с помощью купферона с использованием комплексона III как маскирующего агента.** Маджумдар, Рай-Чаудхури (Determination of titanium by cupferron with complexone III as the masking agent. Majumdar Anil Kumar, Ray Chowdhury Jamini Bhushan), Analyt. chim. acta, 1956, 15, № 2, 105—108 (англ.; рец. нем., франц.)

Купферон в присутствии комплексона III является хорошим реактивом для отделения Ti от  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , редкоземельных элементов,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , Sr<sup>2+</sup>, щел. металлов,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{MoO}_4^{3-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  и  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$  при pH 4,3—7. Sn (2+ и 4+), U (4+ и 6+), Be и  $\text{PO}_4^{3-}$  в указанных условиях не отделяются от Ti и мешают его определению. Кислый р-р Ti смешивают с 10—15-кратным избытком комплексона III (10%-ный водн. р-р), добавляют  $\text{NH}_4\text{OH}$  по лакмусу или  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (20%-ный р-р) по метиловому оранжевому, р-р разбавляют до 300—400 мл, охлаждают до 10° и при помешивании добавляют купферон (охлажд. 6%-ный водн. р-р) до полного осаждения Ti; осадок отфильтровывают, промывают холодной водой с небольшим кол-вом купферона, сушат и прокалывают до окиси. Избытка  $\text{NH}_4\text{OH}$  следует избегать, так как Ti из сильно аммиачных р-ров осаждается не полностью. Fe, V и Zr определяют в фильтрате после подкисления

его конц.  $\text{HCl}$  купфероновым методом; остальные элементы определяют обычными методами, предварительно разрушив органич. в-ва в фильтрате смесью  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

В. Шубко

**8473. Определение титана, циркония, ниобия и тантала с помощью купферона.** Гёке (Die Bestimmung von Titan, Zirkon, Niob und Tantal mit Kupferferron. G ö k e Gerhard), Lab.-Praxis, 1956, 8, № 7, 79—81 (нем.)

Описаны методы определения Ti в сталях, огнеупорах, рудах и минералах, Zn—в сталях, Nb, Ta и следов Zr в феррониобии, ферротантале и феррониоботантале.

Г. Альтерзон

**8474. Полярографическое определение титана в минералах.** Ху Пин-хуа, Ян Цзин-цзинь (礦石中鈦的極譜測定・胡蔭華, 楊靜勁), Хуасюэ шицзе, Acta Chim. Sinica, 1956, 22, № 2, 117—122 (кит.; рец. англ.)

Описывается улучшенный метод полярографич. определения Ti с применением в качестве фона смеси 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,5 М винной к-ты. Влияние  $\text{Fe}^{3+}$  и Cu подавляется введением в р-р порошка Fe. Метод по простоте и эффективности имеет преимущества перед другими методами и может применяться для определения Ti в медных, свинцовых и железных рудах.

Резюме авторов.

**8475. Методы определения титана в технической двуокиси титана.** Хургина Р. А., Искусственное волокно. Сб. 8. М., Гизлегпром, 1955, 35—44

Описаны различные методы определения Ti в технич.  $\text{TiO}_2$ . Рекомендуется объемный метод, основанный на восстановлении Ti (4+) до Ti (3+) при помощи металлич. Zn, вместо применяемого в настоящее время метода восстановления Zn-амальгамой. Ti (3+) титруют р-ром железоаммонийных квасцов или  $\text{KMnO}_4$ .

З. Зазулина

**8476. Косвенный фотометрический метод определения циркония.** Нодзак (ジロコニウムの間接比色分析法. 野崎亨), Япон. хим. сообщ., Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 5, 582—586 (япон.)

**8477. Спектральный метод определения гафния в цирконии с дугой постоянного тока.** Дхумвад, Каркханавала (A D. C. arc method for the spectrographic determination of hafnium in zirconium. D h u m w a d R. K., K a r k h a n a v a l a M. D.), Analyt. chim. acta, 1956, 15, № 1, 87—90 (англ.; рец. нем., франц.)

Разработан спектральный метод определения  $\text{HfO}_2$  в  $\text{ZrO}_2$  в интервале конц-й 0,2—5%. Эталоны готовят смешением в агатовой ступке чистых  $\text{HfO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  измельченных до —200 меш. Взаимным загрязнением исходных материалов пренебрегают. Спектры возбуждают в дуге постоянного тока (220 в, 15 а) между угольными электродами diam. 5 мм при дуговом промежутке 2 мм. В отверстие нижнего электрода diam. 3 мм и глубиной 4 мм помещают 5 мг образца. Спектр фотографируют на большом кварцевом спектрографе Е-492 в течение 15 сек. при ширине щели 0,01 мм. Аналитич. линии Hf 2861,7—Zr 2856,1 Å. Градуировочный график в логарифмич. масштабе прямолинейный и имеет наклон 0,77. Для поправки на фон используют преобразование Зейделя. Средняя квадратичная ошибка ~6% при содержании  $\text{HfO}_2$  ~1,5%. Присутствие  $\text{Mg} > 1\%$ ,  $\text{Al} > 5\%$ ,  $\text{Na} > 2\%$  и  $\text{Fe} > 0,5\%$  увеличивает ошибку анализа из-за наложения спектров на линии Hf и Zr.

Б. Львов

**8478. Новый реактив для определения тория.** Верма, Агравал, Пол (A new reagent for the determination of thorium. Verma M. R., Agrawal K. C., Paul S. D.), Nature, 1956, 178, № 4528, 324 (англ.)

Прибавляют спирт. р-р реактива — м-нитрокоричной к-ты (I), к р-ру соли Th при pH 2, и pH р-ра доводят до 3,8—4. Образующийся осадок, в котором ион  $\text{Th}^{4+}$  соединен с 4 остатками I, фильтруют, промывают горячим спиртом и взвешивают. Реактив позволяет отделить Th от 3-валентных ионов редкоземельных элементов. При большом содержании последних производят переосаждение.  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  образуют с I осадки и мешают определению Th. Д. Кузнецов 8479. Отделение внемута от других металлов путем быстрого электролиза раствора сульфата. I. Понавович, Янкович (Одвајање внемута од других метала брзом електролизом раствора сульфата. I. Јовановић Момир С., Јанковић Стеван Ђ., Гласник хем. друштва, 1955, 20, № 2, 119—123 (серб.; рез. нем.).

Предложен новый электролитический метод выделения Bi: металлический Bi (0,05—1 г) растворяли в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10 мл) при нагревании и разбавляли до ~150 мл. Р-ры, содержащие <0,5 г Bi, оставались прозрачными; при >0,5 г Bi выпадал осадок. Добавляли 5 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и вели электролиз при 70°, напряжении 2,0 в и токе 0,6—1,6 а. Через ~15 мин. после того как сила тока снижалась до 0,1 а электролиз прекращали. Результаты опытов хорошо совпадают с ожидаемыми; образующийся на катоде осадок — вполне удовлетворительного качества. В. Сахаров.

8480. Спектрофотометрическое определение ванадия в виде роданида в среде ацетон — вода. Фейнштейн (The spectrophotometric determination of vanadium as thiocyanate in acetone — water medium. Feinstein H. I., *Analyt. chim. acta*, 1956, 15, № 2, 141—144 (англ.; рез. нем., франц.).

Для спектрофотометрич. определения V использована р-ция  $\text{V}(5+) + \text{SCN}^- \rightarrow \text{K}$  5 мл р-ра, содержащего 5—15 мг V и 0,1 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , прибавляют при перемешивании 1 мл р-ра  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (>6%), 15 мл ацетона, 3 мл 8,33 М р-ра  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в строгой последовательности и р-р разбавляют до 25 мл. Измеряют светопоглощение р-ра на спектрофотометре при 750 мμ, применяя дистилл.  $\text{H}_2\text{O}$  в качестве нулевого р-ра. Окраска р-ра устойчива 48 час. При отсутствии мешающих элементов описанный метод можно применять вместо титриметрич. метода определения V. В. Шубко

8481. Определение тантала в феррониобии и ниобии радиоактивационным методом. Пинар (Ferroniobium ve niobium cevherlerinde tantal'in radioaktif bir usulle kemmi tayini. Pinar Y. Mühendis Hüsamettin), *Demir ve çelik*, 1956, 5, № 2, 41—47 (турец.).

8482. Определение молибдена методом изотопного разбавления. Гелдхоф, Экхаут, Корнан (Bepaling van Mo door de isotopen dilutie methode. Geldhof M. L., Eeckhout J., Cornand P.), *Bull. Soc. chim. belges*, 1956, 65, № 7-8, 706—718 (фламанд.; рез. англ.).

Для определения Mo применен метод изотопного разбавления с  $\text{Mo}^{99}$  в качестве радиоактивного индикатора. Получены удовлетворительные результаты для 1—20 мг Mo при применении как β-, так и γ-счетчиков. При определении Mo в стали, содержащей Cu, необходимо ввести поправку на Cu. Резюме авторов

8483. Разделение молибдена и рения с помощью ионообменных смол. Окуно, Хонда, Немури (イオン交換樹脂によるタンダステンとレニウムの分離・奥野久輝, 本田雅健, 石森達二郎), *分析化学*, Бунзёки кагаку, *Japan Analyst*, 1955, 4, № 6, 386—387 (япон.).

8484. Осаждение урана арсанитовой кислотой. Пич (Die Fällung von Uran mit Arsanitösäure. Pietsch R.), *Z. analyt. Chem.*, 1956, 152, № 1—3, 168—171 (нем.).

В продолжение работ по применению арсанитовой к-ты (I) в качестве осадителя (РЖХим, 1954, 41689) изучено осаждение U. Осадок ураниларсанита (II) не имеет постоянного состава. Вследствие этого II прокалывают и взвешивают в форме  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Анализируемый р-р подкисляют  $\text{HNO}_3$ , прибавляют горячий водн. р-р I (500 мг I на каждые 100 мг U) и разбавляют до 200 мл. Нагревают до кипения и прибавляют  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Затем по каплям добавляют  $\text{NH}_4\text{OH}$  до pH 2,5 (универсальная индикаторная бумага). Выпадение II начинается при pH 1,5; колич. осаждение U происходит при pH 2. После кипячения фильтруют, осадок промывают горячей водой, сушат и прокалывают при 1000°. Осаждение из солянокислых р-ров и применение  $\text{NH}_4\text{Cl}$  вместо  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  не влияют на результат. Погрешность определения  $\leq \pm 0,5$  мг и не зависит от кол-ва U. При >1000 мг  $\text{SO}_4^{2-}$  результаты занижены. В присутствии тартрат-ионов увеличивают добавку I до 8-кратной. Оксалаты мешают даже в незначительном кол-ве. Ацетаты не мешают.  $\text{K}^+$  завышает результат. Присутствие на 1 ч. U 0,5 ч. Pb, 1 ч. Co, Cu, Ca, Sr, Ba, 4 ч. Cd, Zn, Mg или 5 ч. Ni не мешает. А. Немодрук 8485. Потенциометрическое определение миллиграммовых количеств урана в цирконии. Силверман, Шайдлер (Potentiometric determination of fractional milligram quantities of uranium in zirconium. Silverman Louis, Shideler Mary E.), *Analyt. chim. acta*, 1956, 15, № 2, 181—186 (англ.; рез. нем., франц.).

Установлены оптимальные условия для потенциометрич. определения U в присутствии Zr. Метод применим для анализа Zr-U-сплавов, используемых в ядерных реакторах. Пробу растворяют в Pt-тигле в 5 мл конц.  $\text{HClO}_4$ , добавляя по каплям HF, упаривают р-р, переносят в стакан емк. 50 мл, добавляют 5 мл конц.  $\text{HCl}$ , разбавляют водой до 20 мл и пропускают через свинцовый редуктор (диам. 10 мм, высота 31 см), собирая элюат с промывными водами (20 мл 10%-ного р-ра  $\text{HCl}$  в стакан емк. 100 мл с 5 мл конц.  $\text{HCl}$  и 2 мл р-ра аммонийных квасцов (20%-ный р-р в 5%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ );  $\text{Fe}^{2+}$  в элюате потенциометрически титруют стандартным р-ром  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ . Определяемый минимум U 0,1 мг; миним. соотношение U/Zr = 1:1000. В. Шубко

8486. Изучение методов определения марганца с помощью внемута натрия. I. Фотометрическое определение марганца в среде серной кислоты. Киёта, Ямамото (ビスマス酸ナトリウムを用いるマンガン分析法に関する研究. 第1報. 硫酸酸性溶液における比色分析新法. 清田壽, 山本俊夫), *日本化学雑誌*, Нихон кагаку дзасси, *J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.*, 1955, 76, № 10, 1179—1182 (япон.).

8487. Изучение органических аналитических реактивов. VII. О комплексных солях двухвалентного железа с бензотриазол-2-карбоновой кислотой. Посекава, Синра (有機試薬に関する研究. 第7報. ベンゾチアゾール-2-カルボン酸の第一鉄錯塩について. 吉川光一, 新良安一郎), *日本化学雑誌*, Нихон кагаку дзасси, *J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.*, 1954, 75, № 11, 1220—1223 (япон.).

При взаимодействии  $\text{Fe}^{2+}$  с бензотриазол-2-карбоновой к-той (I) образуется красный комплекс. В р-ре в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  3 моля I реагирует с 1 молем Fe, тогда как в водн. р-ре и р-ре KCN координационное число равно единице. Кристаллич. соединение, выделенное из р-ра, имеет состав, соответствующий соотношению  $\text{Fe}:\text{I} = 1:2$ . Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 25908.

Chem. Abstrs, 1955, 49, 15, 1955, 10113.

K. Yamasaki

8488. Новый реактив для весового определения железа. Сингх (A new reagent for gravimetric



estimation of iron. Singh R. P.), Current Sci., 1956, 25, № 2, 59 (англ.)

Fe(3+) осаждают при pH 4,9—5,8 аммониевой солью дифенилтионитрозобарбитуровой (виолуровой) к-ты, используемой также для осаждения Cu (РЖХим, 1956, 25391). Реактив применяют в 2-кратном избытке. Fe(3+) осаждают 3-кратным избытком того же реактива при pH 4,9—5,6. Осаждение ведут при нагревании на водяной бане в течение часа. Через ~18 час. р-р фильтруют через тигель с пористой пластинкой № 4 и осадок сушат при 110°. Воспроизводимость результатов 0,2—0,3%.

Э. Навяжская

8489. Титриметрическое определение трехвалентного железа с помощью двунатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты с применением смеси каготелина и сульфата двухвалентного железа в качестве индикатора. Гопала-Рао, Нараяна-Рао, Сомидевама (Volumetric titration of iron (III)-salts with disodium EDTA, using FeII-cacotheline as indicator. Gopala Rao G., Narayana-Rao V., Somidevamma G.), Z. analyt. Chem., 1956, 152, № 5, 346—350 (англ.)

Применение смеси Fe<sup>2+</sup> и каготелина в качестве индикатора основано на том, что FeSO<sub>4</sub> при pH 4 в присутствии этилендиаминтетраацетата восстанавливает каготелин с образованием окрашенного в розовый цвет продукта, причем восстановление каготелина наступает только тогда, когда все Fe<sup>3+</sup> оказывается связанным в комплекс с этилендиаминтетраацетатом. 1,0—5,0 мл р-ра железных квасцов помещают в колбу для титрования, прибавляют 10—15 мл буферного р-ра (CH<sub>3</sub>COONa + HCl, pH 4,39) и 0,2 мл 0,2%-ного водн. р-ра каготелина, через р-р пропускают CO<sub>2</sub> в течение 10 мин., прибавляют 2 капли 0,1 н. FeSO<sub>4</sub> и смесь титруют при перемешивании магнитной мешалкой 0,02 м-ром двунатриевой соли этилендиаминтетрауксусной к-ты до перехода красно-коричневой окраски через желтую в розовую. Переход окраски индикатора отчетлив. Титрованию мешает присутствие Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, но не мешает присутствие Fe<sup>2+</sup>. Погрешность определения ±0,3—0,5%.

Р. Моторкина

8490. Спектрофотометрическое определение железа при помощи 5-сульфоантраниловой кислоты. Зенер, Сунт (Spectrophotometric determination of iron with 5-sulfoanthranilic acid. Zehner James M., Sweet Thomas R.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 2, 198—200 (англ.)

К 25 мл 0,1 М водн. р-ра 5-сульфоантраниловой к-ты (I), доведенного до pH 4 при помощи 0,5 н. NaOH, добавляют 20 мл исследуемого р-ра, содержащего 5—150 γ Fe (если проба очень кислая, к ней добавляют р-р NaOH до pH 1,5—2), измеряют светопоглощение на спектрофотометре Бекмана DU (кювета 1 см) при 455 мμ по сравнению с 0,05 М р-ром I при pH 4. Содержание Fe определяют по калибровочной кривой. Определению мешают (приводятся нон и его предельная конц-ия в γ) Cr<sup>3+</sup> 20, Al<sup>3+</sup> 250, Ni<sup>2+</sup> 1500, Co<sup>2+</sup> 100, Cu<sup>2+</sup> 75, Cl<sup>-</sup> 5000, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 7500. Р-р I после хранения в течение 1 недели дает ошибку <±1%. Р-р Fe-I-комплекса при хранении дает после 3 дней ошибку ±1%, но после следующих 4 дней — дополнительную ошибку ±2%.

А. Амбруш

8491. Спектрофотометрическое определение трехвалентного железа в виде сульфата. Нейбаси, Сигэмацу, Ямамото, Табуси, Китагава (硫酸による第二鉄イオンの比色定量法. 石橋雅義, 重松恒信, 山本勇麗, 田伏正之, 北川豊吉), 日本化学雑誌, Нихон какаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 7, 758—761 (япон.)

8492. Фотоколориметрическое определение железа с помощью дифенилтионитрозобарбитуровой кислоты. Ма-

лик, Сингх (Colorimetric estimation of iron by diphenylthiovioluric acid. Malik Lal C., Singh R. P.), J. Indian Chem. Soc., 1956, 3, № 5, 335—338 (англ.)

Показано, что использование дифенилтионитрозобарбитуровой к-ты (I) для определения Fe предпочтительнее, чем использование других реактивов. К 5 мл р-ра Fe<sup>2+</sup> (0,1—1,2 γ Fe в 1 мл, pH 3,1—6,0) добавляют уксусный 0,5%-ный р-р I, доводят содержание ацетона в р-ре до 50% и измеряют светопоглощение р-ра при 660 мμ. Fe<sup>2+</sup> восстанавливают 50-кратным (и выше) избытком гидрохинона; можно также использовать солиокислые гидроксилламин и гидразин, но при этом р-р становится кислым и приходится отрегулировать pH р-ра. Окраска р-ра устойчива по меньшей мере в течение двух дней и не зависит от т-ры в пределах 10—50°. Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и SCN<sup>-</sup> не мешают определению даже при 100-кратном избытке по отношению к Fe; цитраты, оксалаты и тартраты мешают. Допустимые кол-ва катионов: щел. и щел.-зем. металлы > 500, Ag ≤ 20, Au ≤ 20, Al ≤ 20, Cr ≤ 40 γ; Cu должна отсутствовать совсем; Ni, Zn, Pb, Hg, Sn, Mn и Mg не мешают вплоть до 100-кратного превышения кол-ва Fe.

В. Шубко

8493. Новый метод определения монокарбоновых кислот и железа. Даукшас, Финкельштейн (Naujas monokarboninių rūgščių ir geležies nustatymo metodas. Daukšas K., Finkelšteinaite M.), Mokslo darbai, Vilniaus valst. univ. Mat. fiz. ir chem. mokslo ser. Уч. зап. Вильнюсск. ун-т, Сер. матем., физ. и хим. н., 1956, 5, 101—105 (лит.; рез. русс.)

Соли Fe(3+), взаимодействуя с ацетатами в нейтр. среде, образуют многоядерное комплексное соединение [Fe<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>](OH)<sub>2</sub> OOCCH<sub>3</sub>. Аналогичные соединения Fe(3+) образует и с другими монокарбоновыми к-тами. Из ионов лишь Cr(3+) дает в некоторых условиях аналогичные комплексные соединения. Р-ция взаимодействия FeCl<sub>3</sub> с ацетатами использована для разработки кондуктометрич. метода определения Fe (в присутствии Ni, Co, Al, Zn и т. п.) и монокарбоновых к-т в смеси с минер. к-тами. Метод дает удовлетворительные результаты.

В. Сазанова

8494. Влияние фосфорной кислоты на титрование ионов двухвалентного железа, трехвалентного титана и пентавалентного молибдена в присутствии четырехвалентного урана. Йосимуро (リン酸添加によるU<sup>4+</sup>と共存するFe<sup>2+</sup>Mo<sup>6+</sup>, Ti<sup>3+</sup>の直接滴定について. 吉村長蔵), 日本化学雑誌, Нихон какаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 8, 883—885 (япон.)

8495. Метод колориметрического определения содержания железа в цементе. (Определение трехвалентного железа с помощью 8-оксихинолина). Ойкава, Таката (セメント中の鉄の比色定量法. (8-Hydroxy quinoline による Ferric iron の定量). 及川智正, 高田成夫), セメントコンクリートとセメント konkurito, 1955, № 105, 20—22 (япон.)

8496. Метод быстрого определения железа в алюминии. II. Поведение кремния в алюминии. Китахара, Сэки, Танино III. Поведение меди в металлическом алюминии. Сэки, Китахара (アルミニウム地金中の鉄の迅速化学分析法の研究. 第二報. 主として地金中の珪素の行動について. 北原三郎, 關治助, 谷野孝—第三報主として地金中の銅の行動について. 關治助, 北原三郎), 科学研究所報告, Какаку кэнкюдэ хококу, Repts. Scient. Res. Inst., 1955, 31, № 4, 325—332; № 6, 423—429 (япон.); рез. англ., Abstrs Kagaku-kenkyu-jo hokoku, 1955, 25, 17; 24

II. При растворении металлич. алюминия в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> находящийся в алюминии Si в зависимости от конц-ии

$H_2SO_4$  переходит в растворимую или нерастворимую формы кремневой к-ты. Если обработка алюминия производится  $H_2SO_4$  (1 : 1), почти весь Si осаждается в виде нерастворимого геля кремневой к-ты, тогда как при применении  $H_2SO_4$  (1 : 8) 60% Si превращается в растворимую форму кремневой к-ты. Колл. форма кремневой к-ты, адсорбирующая  $CuO$ , мешает колориметрич. определению  $Fe^{3+}$  с помощью роданидов, а также титрованию  $Fe^{2+}$  р-ром  $KMnO_4$ . При растворении 1 г металл. алюминия в 50 мл смеси  $H_2SO_4$  (1 : 1) и  $H_3PO_4$  в объемном соотношении 9 : 1 с добавкой 5 мл HF мешающее влияние геля кремневой к-ты устраняется и титрование  $Fe^{2+}$  проходит легко (погрешность 0,02%).

III. При растворении металл. алюминия в  $H_2SO_4$  большая часть находящейся в алюминии  $Cu$  осаждается в виде  $CuO$  (при применении  $H_2SO_4$  (1 : 1) осаждается 98%  $Cu$ ). Добавление к р-ру, содержащему  $FeSO_4$ , даже небольших кол-в  $CuO$  приводит к окислению  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$ ; окисление ускоряется при встряхивании р-ра. Этим объясняется занижение результатов при титровании  $Fe^{2+}$  р-ром  $KMnO_4$ ; для получения хороших результатов необходимо предварительное удаление  $CuO$  из титруемого р-ра. При присутствии <5 мл HF титрованию  $Fe^{2+}$  не мешает. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 4773.

Ф. Судаков

8497. Аналитическая химия никеля и кобальта. Кигос (ニッケル, コバルトの分析. 木越邦彦), 分析化学, Бунсёки катаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 5, 340—342 (япон.)

Обзор. Библ. 95 назв.

8498. Фотометрический микрометод определения кобальта. Модряну (Metoda colorimetrică pentru microdeterminarea cobaltului. Modreanu Florin), Studii şi cercetări ştiinţ. Acad. RPR. Fil. Iaşi, 1955, 6, № 3—4, 251—259 (рум.; рез. русс., франц.)

Комплекс кобальта  $[CoPy_4(SCN)_2]$  растворяется в ацетоне с образованием синего р-ра. Закон Бера соблюдается для 0,2—0,6 мг  $Co$  в 25 мл ацетона. Продолжительность определения 3—5 мин. Не мешают небольшие кол-ва  $Ni$ ,  $Mn$  и  $Hg$ . Определение выполняют следующим образом: нейтр. р-р, содержащий 0,2—0,6 мг  $Co$ , помещают в сосуд Мика для осаждения и фильтрования, прибавляют  $KSCN$  и две капли пиридина. После возможно полного отделения осадка от р-ра фильтрованием комплекс  $Co$  растворяют в ацетоне, р-р разбавляют до 25 мл ацетоном и определяют оптич. плотность на фотоэлектрич. колориметре ФЭК-М с красным светофильтром.

В. Сазанова

8499. Новый фотометрический метод определения кобальта и косвенного определения калия. Модряну (Noi metode colorimetrice pentru determinarea cobaltului şi pentru determinarea indirectă a potasiului. Modreanu Florin), Studii şi cercetări ştiinţ. Acad. RPR. Fil. Iaşi, 1955, 6, № 3—4, 273—290 (рум.; рез. русс., франц.)

Для определения  $Co$  к 3,0 мл анализируемого р-ра в мерной колбе емк. 25 мл прибавляют 1 мл 5%-ного р-ра  $KCNO$  и 1 мл 10%-ного р-ра  $CH_3COONH_4$  и разбавляют до метки ацетоном. Полученный синий р-р  $K_2[Co(CNO)_4]$  фотометрируют на фотоколориметре ФЭК-М с красным светофильтром. Метод позволяет определять 0,2—1,8 мг  $Co$  на 25 мл в присутствии 2 мг  $Ni$ ,  $Mn$ ,  $Sb$ ,  $As$  или  $Ag$ . В присутствии 10 мг  $Hg^{2+}$  получаются сначала мутные р-ры, но через 30—45 мин. они становятся прозрачными. В присутствии  $Cd$ ,  $Zn$  или же  $Bi$  необходимо р-р перед фотометрированием центрифугировать. В присутствии  $Fe$  или же  $Cr$  необходимо добавление  $NH_4F$  и центрифугирование. Определение не мешают  $Cu$  и  $Pb$ . Описанный метод может быть применен для косвенного определения  $K$  после его выделения в виде  $K_2Na[Co(NO)_6]$ . Осадок

растворяют при нагревании в 0,5 мл  $HCl$ , затем р-р переносят с помощью ацетона в мерную колбочку емк. 25 мл, прибавляют 1 мл 10%-ного р-ра  $CH_3COONH_4$ , 1 мл 5%-ного р-ра  $KCNO$ , 2,5 мл воды и разбавляют до метки ацетоном.

В. Сазанова

8500. Исследования в области спектрофотометрии (Часть XI). Определение кобальта в стали при помощи нитрозо- $R$ -соли. Ока, Аюсава (光電分光光度計による比色法の研究. 第11報. Nitroso R鹽による鋼中のコバルトの定量. 岡好良, 鮎澤三郎), 日本金屬學會誌, Нихон киндзюку гаккайси, J. Japan. Inst. Metals, 1955, 19, № 11, 640—644 (япон.; рез. англ.)

При взаимодействии  $Co$  с нитрозо- $R$ -солью (I) при pH 5—7 образуется растворимая красная комплексная соль, устойчивая в р-ре в присутствии сильных к-т. Максимум светопоглощения воды. р-ра I лежит при 500 мк, а р-ра комплекса  $Co$  с I-при 415 мк. При изменении при 415 мк избыток I следует разрушать; при измерениях при 500—600 мк избыток не мешает. Р-цию между  $Co$  и I рекомендуется вести при нагревании.  $Fe$  маскируют  $Na_4P_2O_7$ ; комплексные соли других металлов с I разрушают добавлением  $H_2SO_4$ .  $W$ ,  $V$ ,  $Cr$ ,  $Ni$  и  $Cu$  не мешают; окрашенные комплексы  $Cr$ ,  $Ni$  и  $Cu$  с I разрушаются при сильном подкислении  $H_2SO_4$ . Сообщение X см. РЖХим, 1957, 4742.

Т. Леви

8501. Быстрое определение следов никеля в солях меди. Джонсон, Ньюман (The rapid determination of traces of nickel in copper salts. Johnson E. A., Newman E. J.), Analyst, 1956, 81, № 962, 318 (англ.)

К 10 мл р-ра, содержащего 0,1 г  $CuSO_4$ , в делительной воронке добавляют 1 мл 5 н.  $NH_4OH$ , 40 мл воды и 20 мл 0,85%-ного р-ра ниоксима (I); смешивают и встряхивают с 15 мл  $C_6H_6$ , через 30—45 мл воды. Слой спускают, оставляя 1 мл. Органич. слой промывают 1 н.  $NH_4OH$  ( $3 \times 25$  мл) и 25 мл воды, оставляя каждый раз по 1 мл воды. Слой  $Ni$  экстрагируют 5 мл 1 н.  $HCl$ , воды. Слой переносят в другую воронку, органич. слой промывают 5 мл воды. К 10 мл объединенного воды. экстракта добавляют 6 мл 1 н.  $NH_4OH$  и 0,5 мл р-ра I. Сравнивают полученную окраску и окраску эталонов, приготовленных добавлением 1 мл 1 н.  $NH_4OH$  и 0,5 мл I к 15 мл р-ров, содержащих алиquotные порции стандартного р-ра  $Ni$  (1 мл содержит 0,01 мг  $Ni$ ). При больших кол-вах  $Ni$  окраску стабилизируют добавлением р-ра гуммиарабика.

Т. Леви

8502. Амперометрическое определение небольших количеств цинка в ваннах для никелирования. Гао Сюэ-ся, Юнь Вань (電流滴定法測定鍍電解液中微量的鋅. 高小霞, 惲瑛), 科學通報. Касюэ тунбао, 1955, № 12, 69—70 (кит.)

См. РЖХим, 1956, 25994

8503. Определение платины и палладия при помощи железо-никелевых корольков. Коберн, Бимиш Льюис (Determination of platinum and palladium in ferronickel assay buttons. Coburn H. G., Beamish F. E., Lewis C. L.), Analyst. Chem., 1956, 28, № 8, 1297—1300 (англ.)

Для собирания  $Pt$  и  $Pd$  применяют расплавленное  $Fe$  или  $Ni$  вместо  $Pb$ . Для последующего отделения  $Pt$  и  $Pd$  от больших кол-в  $Fe$ ,  $Ni$  и  $Cu$  р-р королька пропускают через колонку с катионитом дауэкс-50 в водородной форме. В фильтрате определяют  $Pt$  и  $Pd$  известными весовыми и фотометрич. методами.

В. Сазанова

8504. Об определении водорода методом низкого давления и постоянного объема. Тагоуэ (低壓定容法鋼中水素分析装置について. 田上豊助), 鐵と鋼, Тапу то хаганэ, J. Iron and Steel Inst. Japan, 1955, 41, № 3, 389—391 (япон.)

**8505. Исследование по определению газообразных элементов в чугунах. I. Определение водорода. Хиранки, Кавамура, Накаси́ма** (鑄鉄ガス分析の研究. I. 鑄鉄中の水素定量法に就いて. 平木俊章, 川村保博, 中島常生), *Ж. и ст.*, 1955, 41, № 3, 385—387 (япон.).

**8506. Фотометрическое определение бора в титане и сплавах на его основе. Калкинс, Стенгер** (Photometric determination of boron in titanium and its alloys. Calkins R. C., Stenger V. A.), *Analyt. Chem.*, 1956, 28, № 3, 399—402 (англ.).

1 г металлич. пробы, содержащей 0,005—0,10% В, растворяют в 10 мл  $H_2SO_4$  (1:4) путем кипячения (5—6 час.) в среде  $CO_2$ , доводят до 50 мл разб.  $H_2O_2$  (р-р А). Через колонку, заполненную ионообменной смолкой дауэкс-50-X8 (20—50 меш) в Н-форме и промывают 100 мл промывной жидкости (Б) (100 мл воды, 2 мл 30%-ного р-ра  $H_2O_2$  и 1 мл  $H_2SO_4$  (1:4)), пропускают смесь 10 мл А, 2 мл 30%-ного р-ра  $H_2O_2$  и 18 мл воды, отбирая жидкость из колонки со скоростью 1 капля за 2 сек. Полученный р-р разбавляют до 100 мл при помощи Б, к части его, содержащей 2—20 γ В, добавляют 1 мл 5 н. NaOH, нагревают в Рт-тигле до полного разложения  $H_2O_2$ , упаривают досуха, заканчивая нагреванием до 120—140°, остаток растворяют в 2 мл воды и при 0° постепенно добавляют 4 мл конц.  $H_2SO_4$ ; затем объем р-ра доводят при ~20° до 12 мл конц.  $H_2SO_4$ . Параллельно, аналогичным образом, готовят 12 мл стандартного р-ра, содержащего 2 мл р-ра  $H_3BO_3$  (10 γ В на 1 мл), 10 мл конц.  $H_2SO_4$  и 12 мл холодной пробы: 2 мл воды, 10 мл конц.  $H_2SO_4$ . Ко всем 3 пробам добавляют по 10 мл р-ра 0,25 г карминовой к-ты в 500 мл конц.  $H_2SO_4$ ; через 45 мин. измеряют светопоглощение (D) исследуемого и стандартного р-ров по сравнению с холодной пробой при 600 мμ (спектрофотометр Бекмана DU, кювета 1 см). Содержание В определяют по ф-ле:  $\% В = D \text{ пробы} \times \times 20 / D \text{ стандартного р-ра} \times \text{кол-во пробы в конечном р-ре в } \times 10 \text{ } 000$ . Погрешность  $\pm 0,002\%$  при содержании В 0,5—0,1%. Определению мешает V при содержании 0,3% и при условии, что отношение  $V : B > 10$ .

Т. Амбруш

**8507. Определение малых количеств углерода в стали.**—(Determination of low carbon contents in steel.—), *J. Iron and Steel Inst.*, 1956, 183, № 3, 287—299 (англ.).

Обзор существующих методов определения С в сталях. Подробно рассмотрены весовой, объемный, пневматич. и кондуктометрич. методы определения  $CO_2$ , выделяющейся при сжигании навески стали. Описано применение этих методов для анализа сталей, содержащих  $< 0,05\%$  С.

Ф. Линкова

**8508. Ионообменный способ приготовления растворов гидрооксидов с низким содержанием двуокиси кремния для колориметрического определения общего содержания двуокиси кремния. Фишер, Кунин** (Ion-exchange preparation of low-silica hydroxide solutions for colorimetric determinations of total silica. Fisher Sallie, Kunin Robert), *Nature*, 1956, 177, № 4520, 1125—1126 (англ.).

Р-ры КОН с конц-ией до ~0,5 н. готовят путем фильтрования 1 л. р-ра KCl или  $K_2SO_4$  через слой анионита типа четвертичного аммониевого основания (амберлит IRA-400) в ОН-форме со скоростью 0,15 объемов р-ра на 1 объем слоя ионита в 1 мин. Регенерацию смолы производили обработкой 4%-ным р-ром  $NaHCO_3$  (6 объемов р-ра на 1 объем ионита), а затем таким же кол-вом 4%-ного р-ра NaOH с последующей отмывкой деионизированной водой до pH фильтрата 9,5. Содержание  $SiO_2$  (из исходных реагентов)

в полученных р-рах щелочи систематически снижается при повторных циклах и после четвертого цикла оказывается ниже предела, определяемого колориметрич. методом (Straub F. G., Grabowski H. A., *Industr. and Engng Chem.*, 1944, 16, 574).

В. Л. Анохин

**8509. Количественный анализ смеси силиконового масла и кремневого ангидрида. Такайма** (シリコン油並に無水珪酸の混合物の定量. 高山雄二), *分析化学*, Бунсэки кагаку, *Japan Analyst*, 1956, 5, № 2, 102—103 (япон.).

**8510. Спектрографическое определение содержания кремния в высокосортом чугуна для поршневых колец. Ли Сянь-цзи, Тао Жу-линь** (高級鑄鐵及活塞環鑄鐵中矽的光譜分析. 李顯曾, 陶汝霖), *化学世界*, Хуасяо шицзе, 1955, № 10, 468—471 (кит.).

**8511. Спектральное определение кремния и свинца в пудре, применяемой при производстве синтетического корунда. Малкова О. П. и Рудневский Н. К.**, *Ж. аналит. химии*, 1956, 11, № 2, 135—138

Для спектрального определения Si и Pb ( $\leq 0,05\%$ ) применяли специально изготовленные нижний и верхний угольные электроды. Во время фотографирования спектра нижний электрод с пробой равномерно перемещался относительно верхнего при помощи моторчика. Пламя дуги направлялось по бортику пластины, расположенному ближе к щели прибора. Межелектродный промежуток 2,5 мм, скорость перемещения нижнего электрода 0,16 см/сек, источник — дуга переменного тока при силе тока 6 а. Спектры фотографировались при экспозиции 40 сек. на спектрографе ИСП-22 с двухступенчатым ослаблением. Для фотометрирования линий применялся микрофотометр МФ-2. Определение Si в пудре при конц-ии до  $10^{-2}\%$  производилось по паре Si 2516, 12 А—Al 2652, 49 А, при более высокой конц-ии Si использовалась линия Si I 2524, 12 А. При определении Pb применялись следующие пары линий: Pb 2614, 18 — Al 2652, 49 и Pb 2802, 0 — Al 2652, 49 А. Эталоны готовились введением в пудру известных кол-в Pb в виде  $Pb(NO_3)_2$  с последующим переводом в Pb при прокаливании эталона при 400° и Si в виде  $Na_2SiO_3$ . Серийный анализ пудры следует производить по методу трех эталонов, применяя эталоны, одновременно содержащие Pb и Si. Погрешность при определении Si  $\pm 11\%$ , при определении Pb  $\pm 12\%$ .

Э. Навяжская

**8512. Изучение цианистых соединений. IV. Спектрофотометрическое определение аммиака с помощью фенола и гипохлорита. Такэи** (シアン系化合物の分析化学的研究. 第4報. フェノール, 次亜塩素酸を用いるアンモニアの定量法. 武井信典), *分析化学*, Бунсэки кагаку, *Japan Analyst*, 1956, 5, № 5, 261—264 (япон.; реф. англ.).

Изучен известный спектрофотометрич. метод определения следов аммиака с помощью  $C_6H_5ONa$  и NaOCl. Метод дает хорошие результаты без применения нагревания. Одновременное присутствие в р-ре CN<sup>-</sup> и SCN<sup>-</sup> нарушает нормальное развитие окраски, тогда как OCN<sup>-</sup> и  $SO_4^{2-}$  влияния не оказывают. Часть III, 1956, 435/19.

Резюме авторов

**8513. Титриметрическое определение гидразина щелочным раствором перманганата. Исса, Исса** (Titrimetric determination of hydrazine with alkaline permanganate. Issa R. M., Issa R. M.), *Chemist. Analyst*, 1956, 45, № 2, 40—41 (англ.).

25 мл 0,1 н. р-ра  $KMnO_4$  смешивают с 0,2 г теллуровой к-ты и добавляют такое кол-во 5н. NaOH, чтобы после добавления пробы, исследуемой на содержание гидразина (I), щелочность смеси была 0,1—1н. Добавляют 3—10 мл пробы (0,05 н. по I), смешивают и через 3—5 мин. выливают смесь в 40 мл р-ра  $FeSO_4(NH_4)_2$



$\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (II) при  $0^\circ$  (3,9 г II растворяют в 0,5 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 4 н. по  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Добавляют немного  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и титруют избыток  $\text{Fe}^{2+}$  0,1 н. р-ром  $\text{KMnO}_4$ . Погрешность определения 0,3%.

**8514. Определение нитратов в водном растворе.** Ангар (Determination of nitrates in aqueous solution. Ungar J.), J. Appl. Chem., 1956, 6, № 6, 245—248 (англ.)

Описан объемный метод определения  $\text{NO}_3^-$ , в котором используется окисление и обесцвечивание индикатора разб. р-ром  $\text{HNO}_3$  в присутствии конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . К 10 мл исходного р-ра добавляют 10 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и титруют стандартным р-ром индиго (0,0015—0,032 н.) до голубого или зеленого цвета, после чего р-р доводят до кипения и продолжают титрование до не исчезающей при кипячении окраски. Если на титрование идет  $>10$  мл, повторяют титрование, используя меньшую аликвотную часть исходного р-ра. При отсутствии мешающих ионов на глухое титрование идет  $<0,05$  мл 0,0017 н. р-ра индиго. Мешающие катионы (при общей конц-ии  $\leq 0,1$  н.) удаляют адсорбцией на колонке из пермутита, промытого 2 н.  $\text{HCl}$  и водой. Присутствие мивам. конц-ий  $\text{NO}_2^-$  мешает определению; в этом случае  $\text{NO}_2^-$  окисляют до  $\text{NO}_3^-$ , находят общее кол-во  $\text{NO}_3^-$  и в аликвотной части определяют содержание  $\text{NO}_2^-$ . Окисляют  $\text{NO}_2^-$  добавлением избытка насыщ. бромной воды (2,5 мл эквивалентно 10 мл 0,1 н.  $\text{NO}_2^-$ ) к 10 мл исходного р-ра; разбавляют водой до 80 мл, упаривают до 10 мл, охлаждают, добавляют 10 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и титруют. Катионное отделение проводят с окисленным р-ром.

**8515. Быстрый метод определения малых концентраций двуокиси азота в жидком кислороде в воздушных сепараторах.** Кобаяси, Китагава (空気液化分離器内の液體酸素中の微量二酸化窒素の迅速定量法. 小林義隆, 北川徹三), 工業化学雑誌, Kōgō Kagaku Zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 9, 651—654 (япон.)

Для определения  $\text{NO}_2$  в воздухе предложена индикаторная трубка, содержащая высушенные зерна силикагеля с адсорбированными на них хлоридом  $\alpha$ -толидина. В момент сопоставления с  $\text{NO}_2$  окраска зерен силикагеля изменяется из серовато-белой в желто-зеленую. Приведены кривая, выражающая зависимость между длиной участка колонки, изменившего свою окраску, и конц-ией  $\text{NO}_2$ , и кривые температурной поправки. Открываемый минимум соответствует 0,05—10—4%  $\text{NO}_2$ . С помощью предложенной индикаторной трубки произведены опыты по обнаружению  $\text{NO}_2$  в жидком воздухе (в продажном жидком воздухе содержится  $\sim 0,01$ —0,8 мг/л  $\text{NO}_2$ ). Возможной причиной взрывов продажного жидкого воздуха является присутствие  $\text{NO}_2$ .

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 11, 7664. K. Inoue

**8516. К спектрофотометрическому определению фосфора с помощью амидола.** Канитан-Гарсия, Гарсия-Руне, Мартинес-Альварес (Nota acerca de la determinación espectrofotométrica del fósforo con amidol. Capitán García F., García Ruiz R., Martínez Álvarez F.), An. edafol. y fisiol. veget., 1956, 15, № 1, 57—61 (исп.; рез. англ.)

При определении фосфатов ( $20 \gamma \text{P}_2\text{O}_5$ ) с помощью амидола (РЖХим, 1955, 55387) вместо 1,5%-ного р-ра амидола и 25%-ного р-ра молибдата можно применять соответственно 3%-ный и 50%-ный р-ры. Определение не мешают  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и  $\text{NH}_4^+$ , если они присутствуют в кол-вах, не превышаю-

щих соответственно 0,1; 250; 17; 0,8; 2,5 и 0,5 мг. М. Пасманник

**8517. Экстракционный метод фотометрического определения микрограммовых количеств фосфора.** Гинг Нелсон (Extraction method for colorimetric determination of phosphorus in microgram quantities. Ging Nelson S.), Analyst. Chem., 1956, 28, № 8, 1330—1333 (англ.)

Для определения Р в присутствии лабильных фосфатов в делительную воронку емк. 50—100 мл наливают 10 мл воды и анализируемый р-р, содержащий 0,025—0,125 мг Р (или 1—5  $\gamma/\text{мл}$  Р при конечном разбавлении), 5 мл 0,2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 2 мл 5%-ного р-ра  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ . Р-р встряхивают несколько секунд и оставляют на 1 мин. Прибавляют 7—8 мл  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , встряхивают 30—60 сек. и водн. слой отбрасывают. К  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ -экстракту прибавляют 15 мл  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  и встряхивают несколько секунд, приливают 1 мл 2%-ного р-ра гидрохинона, встряхивают и оставляют на 5—6 мин.; образуется зеленоватая эмульсия. Прибавляют 1 мл р-ра  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaHSO}_3$  (95 мл 15%-ного р-ра  $\text{NaHSO}_3 + 5$  мл 20%-ного р-ра  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) и встряхивают до исчезновения желтой окраски и эмульсии. Р-р оставляют на 5—6 мин. Голубой водн. слой переносит в мерную колбу емк. 25 мл, разбавляют водой до метки и измеряют светопоглощение при 720 м $\mu$  на спектрофотометре Бекмана (модель DU) или на регистрирующем спектрофотометре Керри (модель 11MS). В присутствии большого кол-ва мешающих ионов ( $\text{AsO}_4^{3-}:\text{P}=3$ ;  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}:\text{P}=1060$ ;  $\text{F}^-:\text{P}=220$ ) применяют 5 мл 1 н. или 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 5 мл р-ра  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ . Избыток к-ты и  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  удаляют из  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ -экстракта промыванием 5 мл воды и затем встряхиванием с 15 мл воды до образования эмульсии. Чувствительность метода 0,5  $\gamma/\text{мл}$  Р, погрешность  $\pm 0,2\%$ .

Ф. Линкова

**8518. Изучение фосфатов с точки зрения аналитической химии. I. Качественные свойства поли- и метафосфатов.** Синагава, Кобаяси (Phosphates from the viewpoint of analytical chemistry. I. Qualitative properties of poly- and metaphosphates. Shinagawa Mutsuaki, Kobayashi Masamitsu), J. Sci. Hiroshima Univ., 1954, A18, № 2, 237—244 (англ.)

Проводится сравнение между  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$  (I),  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (II) и  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  (III), с одной стороны, и  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , с другой, по их отношению к ионам некоторых металлов. I с испытанными катионами, за исключением Pb в больших конц-иях, осадка не образует. Удерживающая сила I для катионов от действия типичных осадителей мала, значительной удерживающей силой для катионов щел.-зем. металлов обладают II. III предотвращает осаждение всех испытанных катионов многими осадителями, кроме особо чувствительных.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 7, 4699.] L. Lange

**8519. Разделение мета-, орто-, пиро- и полифосфорных кислот и их количественное определение.** Исибаси, Тафуса (メタ・オルト・ピロ・ポリリン酸の分離並びに定量. 石橋雅義, 田伏正之), 化学, Kagaku, Chemistry (Kyoto), 1955, 10, № 1, 11—14 (япон.) Обзор за 1953 г. Библ. 24 назв.

**8520. Комплексометрическое определение фосфорной кислоты, осажденной этаноламином после отделения железа и алюминия купфером.** Эшман, Брошон (Chelatometric determination of phosphoric acid precipitated by aminoethanol after separation of iron and aluminum with cupferron. Eschmann H., Brochon R.), Chemist-Analyst, 1956, 45, № 2, 38—39 (англ.)

Предварительно определяют кислотность испытуемого р-ра и доводят его до 0,5 М по  $\text{HCl}$ . Затем пробу-

упаривают до 5—10 мл, добавляют 1 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  до pH 5 (по метиловому красному), приливают 1 мл 1 М  $\text{HCl}$  и в делительной воронке добавляют 20 мл эфира и р-р кучерона (31 г/л) до прекращения образования осадка в водн. слое при встряхивании. Разделяют слои, промывают эфирный слой трижды 3 мл воды, соединяют промывные воды с водн. слоем и удаляют эфир выпариванием, охлаждают и разбавляют до 50 или 100 мл (р-р А). Определяют кол-во двуназиевой соли этилендиаминтетрауксусной к-ты (I), необходимое для осаждения металлов, в 5 мл аликвотной порции р-ра А. Для осаждения фосфорной к-ты к 20 мл р-ра А (0,5—20 мг ортофосфата) добавляют 5 мл 0,1 М  $\text{MgSO}_4$ , 0,5 мл 90%-ной молочной к-ты и четырехкратное (от необходимого для осаждения металлов) кол-во 0,1 М I. Включив магнитную мешалку, добавляют 1 М  $\text{NH}_4\text{OH}$  до перехода окраски р-ра в желтую (индикатор метиловый красный), 2—3 капли р-ра фенолфталеина и р-ра этаноламина (5 г в 100 мл воды) до темно-красного окрашивания р-ра (~5 мл). Через 20—30 мин. р-р отфильтровывают и трижды промывают 10 мл промывного р-ра (5 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + 80 мл конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$  в 1 л воды). Осадок растворяют 5 мл горячей 1 М  $\text{HCl}$ , фильтр промывают 20 мл воды, 5 мл горячей 1 М  $\text{HCl}$  и тремя небольшими порциями горячей воды. Добавляют 25 мл 0,01 М I, 20 мл 2 М  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 10—30 мг индикаторного порошка (1 г эриохрома черного Т + 100 г  $\text{NaCl}$ ) и оттитровывают избыток I 0,01 М р-ром  $\text{MgSO}_4$ . М. Пасманик

8521. Анализ соединений фосфора. Использование ядерных магнитных резонансных спектров при дифференциальном определении кислородных кислот фосфора. Каллис, Ван-Уэйзер, Шулер (Analysis of phosphorus compounds. Use of nuclear magnetic resonance spectra in differential determination of the oxyacids of phosphorus. Callis C. F., Van Wazer J. R., Shoolery J. N.), Anal. Chem., 1956, 28, № 2, 269—270 (англ.).

Ядерный магнитный резонанс использован для идентификации анионов фосфорных кислородных к-т, в которых Р находится на низшей ступени окисления, чем  $\text{PO}_4^{3-}$ . Обнаружены 3 резонансных пика аниона гипофосфита, 2 для анионов орто- или пирофосфата (которые не могли быть дифференцированы этим методом) и 1 — для аниона гипофосфата. Относительные конц-ии анионов, вычисляемые по площади под пиками, определяют с погрешностью 2—10%. Для определения абс. конц-ий либо добавляли перед анализом известное кол-во одного из анионов кислородных к-т Р, либо оценивали общее содержание Р стандартными хим. методами. Описанный метод применим только к р-рам, содержащим несколько молей Р.

Л. Чистяков

8522. Бихроматный метод определения фосфита и гипофосфита в присутствии соли серебра в качестве катализатора. Гопала-Рао, Бхаскара-Рао (Dichromatic estimation of phosphite and hypophosphite. Silver salt catalysis. Gopala Rao G., Bhaskara Rao K.), Z. analyt. Chem., 1956, 150, № 5, 333—339 (англ.).

Изучена не исследовавшаяся ранее р-ция окисления  $\text{H}_3\text{PO}_2$  и  $\text{H}_3\text{PO}_3$  бихроматом в кислой среде. Установлено, что при комнатной т-ре обе р-ции идут очень медленно как в отсутствие, так и в присутствии соли Ag и не заканчиваются даже спустя 24 часа. Напротив, при т-ре кипящей водяной бани (93°) в присутствии соли Ag обе р-ции полностью заканчиваются в течение 1 часа и, следовательно, являются вполне пригодными для колич. определения  $\text{H}_3\text{PO}_2$  и  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . Оптимальные условия проведения колич. определений следующие: 2-кратный против стехиометрич. избыток  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в 2н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 2 мл (на 50 мл реакционной смеси) 5%-

ного р-ра  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  в качестве катализатора; нагревание в течение 1 часа на кипящей водяной бане. Избыток  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  оттитровывают, как обычно, стандартным р-ром соли Мора в присутствии индикатора дифенилбензидина. Этот метод определения  $\text{H}_3\text{PO}_2$  и  $\text{H}_3\text{PO}_3$  имеет преимущество перед перманганатным методом, так как  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  является превосходным первичным стандартом. А. Горюнов

8523. Анализ соединений фосфора. Быстрый гидролиз конденсированных фосфатов в объемном анализе. Гриффит (Analysis of phosphorus compounds. Rapid hydrolysis of condensed phosphates in volumetric analyses. Griffith Edward J.), Anal. Chem., 1956, 28, № 4, Part 1, 525—526 (англ.).

Для уменьшения затраты времени (с 8 час. до 1 часа) на проведение гидролиза конденсированных фосфатов (I) при их колич. анализе предложено производить р-цию гидролиза выпариванием досуха образца I (~0,5 г) в сильно кислом р-ре (50 мл  $\text{H}_2\text{O}$  + 10 мл конц.  $\text{HCl}$ ) в присутствии ~1 г  $\text{KCl}$  или  $\text{NaCl}$ . Роль последних заключается в предотвращении обратной конденсации в конце выпаривания образовавшегося в результате гидролиза ортофосфата (II).  $\text{KCl}$  следует предпочитать, так как его II более растворим и менее склонен к разбрызгиванию при приближении к сухому состоянию, чем натриевый. Опасность разбрызгивания может быть кроме того уменьшена понижением т-ры выпаривания после первого появления в остатке твердой кристаллич. фазы. Окончательное определение II в остатке от выпаривания (после растворения его в 50 мл воды) производят рН-титрованием по методу, описанному в предыдущем сообщении (РЖХим, 1955, 37549). Получаемые результаты для чистых I отклоняются от теоретич. величин на  $\pm 0,5\%$ . Определению I по описанному методу мешают анионы слабых к-т, а также амфотерные катионы, вроде  $\text{Al}$ . В присутствии последних рекомендуется окончательное определение II (после проведения гидролиза) производить по молюбдатному методу. А. Горюнов

8524. Определение трифосфата в продажном трифосфате и детергентах на основе трифосфата. Уэйзер (Determination of triphosphate in commercial triphosphate and detergents built with triphosphate. Weiser Herman J., Jr), Anal. Chem., 1956, 28, № 4, Part 1, 477—481 (англ.).

Изучены условия колич. осаждения  $\text{P}_2\text{O}_5^{5-}$  (I) с помощью  $[\text{Co}(\text{Et})]^{3+}$  (II), применяемого при колич. определении I. (Фотометрически — по интенсивности светопропускания при  $\lambda$  455 мμ избытка р-ра II в аликвотной части фильтрата). Для достижения максим. полноты осаждения процесс проводят в ацетатном буферном р-ре с pH 3,6. Осаждению I мешают всегда присутствующие в продажных препаратах I посторонние детергенты, имеющие анионный характер; их удаляют предварительной обработкой анализируемого образца 95%-ным спиртом, в котором I нерастворим. Растворимые силикаты удаляют осаждением при нейтр-ции анализируемого образца  $\text{HCl}$ . Влияние  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  исключают введением поправки по калибровочной кривой по смесям с известным соотношением ионов I и  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ . Построение этой кривой производят при постоянном отношении  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  к общему кол-ву фосфатов (15 : 50), которое, согласно наблюдениям автора, является оптимальным. Такое соотношение между ними следует выдерживать и в анализируемых образцах. Воспроизводимость результатов зависит от строгости соблюдения выработанной автором методики определения. Наилучшие результаты получаются тогда, когда для анализа берут аликвотную часть исследуемого р-ра, содержащую одинаковое кол-во общего  $\text{P}_2\text{O}_5$  (0,20 ±

$\pm 0,02$  е). Мешающее влияние конденсированных фосфатов (фосфатные стекла), иногда присутствующих в продажных препаратах I, подавляют разбавлением исследуемого р-ра дополнительным известным кол-вом чистого I. Метод быстр и получаемые результаты находятся в хорошем согласии с результатами, достигаемыми по методу изотопного разбавления. Среднее отклонение от среднего значения составляет 0,53 абс.%. Расхождение между наибольшим и наименьшим значениями 1,5 абс.%. А. Горюнов

8525. Потенциометрическое определение мышьяка при помощи перманганата калия в щелочных растворах. Исса, Эльшериф (Potentiometric determination of arsenic by potassium permanganate in alkaline solutions. Issa I. M., Elsherif I. M.), Recueil trav. chim., 1956, 75, № 5, 447—452 (англ.)

При потенциометрич. изучении окисления As (3+) перманганатом калия в щел. р-рах установлено, что на положение конечной точки сильное влияние оказывают конц-ия реагирующих в-в и конц-ия щелочи в реакционной среде. Однако при определенной конц-ии щелочи могут быть получены удовлетворительные результаты определения As. При конц-ии  $\sim 0,1$  н. NaOH можно титровать и разб. р-ры, так что метод может быть применен для определения микроколичеств As. В. Сазанова

8526. Кулометрическое титрование растворов  $As^{3+}$  растворами  $Ce^{4+}$ . Спектрофотометрическое определение конечной точки. Ферман, Фентон (Coulometric titration of arsenic (III) solutions with cerium (IV). Spectrophotometric end-point detection. Furman N. Howell, Fenton A. James, J. R.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 4, Part 1, 515—517 (англ.)

На примере кулометрич. титрования (КТ)  $As^{3+}$  описывается первое применение в кулометрич. цериметрии спектрофотометрич. определения конечной точки, основанное на сильном светопоглощении (СП)  $Ce^{4+}$  в ближней УФ-области при 320, 360 и 375 м. В специальную ячейку (описана конструкция) помещают  $\sim 50$  мл р-ра  $Ce_2(SO_4)_3$  и пропускают через него, с помощью трубки с загнутым вверх кончиком, ток  $N_2$  для перемешивания и деаэрирования р-ра, следя за тем, чтобы пузырьки газа не проникали в оптич. часть ячейки. Включают ток и генерируют ионы  $Ce^{4+}$  (для окисления посторонних восстановителей) до тех пор, пока наклон кривой СП — время не станет постоянным. Вводят в р-р пробу  $As^{3+}$  с таким расчетом, чтобы кол-во  $As^{3+}$  в нем превышало кол-во образовавшихся при первом КТ ионов  $Ce^{4+}$ , прибавляют 1—2 капли 0,01 М р-ра  $OsO_4$  в 0,1 н.  $H_2SO_4$  в качестве катализатора, замечают величину СП (уменьшившуюся в результате разбавления объема пробой  $As^{3+}$ ) и основа генерируют ионы  $Ce^{4+}$  до постоянного наклона кривой СП — время. Определяют конечные точки первого и второго КТ по пересечению кривых СП — время с горизонтальными линиями, отвечающими СП перед началом холостого и рабочего КТ, вычисляют по разности между ними затраты времени на генерирование ионов  $Ce^{4+}$ , пошедших на КТ  $As^{3+}$  и, после умножения полученной величины на силу генерирующего тока, вычисляют на основании закона Фарадея содержание  $As^{3+}$  в пробе. Получаемые результаты находятся в хорошем согласии с результатами, достигаемыми при КТ  $As^{3+}$  электролитич. генерируемыми  $J_2$ ,  $Br_2$  и  $Cl_2$ , с потенциометрич. или спектрофотометрич. определением конечной точки. Абс. погрешность результатов не превышает 1%. Метод допускает последовательное КТ от 2 до 6 проб в одной и той же порции р-ра  $Ce_2(SO_4)_3$ . А. Горюнов

8527. Радиоактивное определение мышьяка в вольфраме. Джеймс, Ричардс (Radioactive

ton analysis of arsenic in tungsten. James J. A., Richards D. H.), Analyt. chim. acta, 1956, 15, № 2, 118—121 (англ.; рез. нем., франц.)

При облучении природного вольфрама тепловыми нейтронами образуются  $W^{185}$  ( $T_{1/2} = 73,2$  дня),  $W^{187}$  ( $T_{1/2} = 24,1$  часа) и  $Se^{76}$  ( $T_{1/2} = 26,8$  часа) (если в качестве примеси в вольфраме содержится As).  $\sim 40$  мг порошкообразного вольфрама облучают в кварцевой ампуле в течение недели при потоке  $1,3 \cdot 10^{14}$  нейтронов на  $1 \text{ см}^2/\text{сек}$ ; одновременно облучают 10—20 мг  $As_2O_3$  в качестве эталона. Облученный W растворят при нагревании на водяной бане в смеси  $KOH + H_2O_2$ , содержащей 60 мг  $As_2O_3$  (как носителя); колбу с р-ром соединяют с аппаратом для отгонки, р-р выпаривают до малого объема, отбрасывают дистиллят, оставшийся р-р подкисляют HCl в присутствии  $H_2O_2$ , снова выпаривают, отбрасывают дистиллят, к оставшемуся р-ру добавляют HBr, отгоняют  $AsCl_3$ , улавливая его водой, р-р As перегоняют в присутствии окиси неактивного вольфрама; к дистилляту добавляют  $Na_2WO_4$ , связанного в комплексе с избытком винной к-ты (коллектор загрязнения), и твердым  $NH_4H_2PO_2$  кипятят до коагуляции As, осадок отделяют центрифугированием, промывают водой, сушат, взвешивают и измеряют активность. В. Шубко

8528. Разделение мышьяка, сурьмы и олова методом анионного обмена. Клемент, Кюн (Die Trennung von Arsen, Antimon und Zinn durch Anionenaustausch. Klement Robert, Kühn Adalbert), Z. analyt. Chem., 1956, 152, № 1-3, 146—153 (нем.)

As, Sb и Sn осаждают в форме сульфидов. Осадок растворяют в 50 мл р-ра полисульфида Na (3 г  $Na_2S \cdot 9H_2O$  и 0,6 г S в 100 мл воды). Колонку (K) diam. 1,7 см наполняют анионитом дауэкс-2 слоем 12—13 см. Для перевода анионита в OH-форму K промывают 3 н. р-ром KOH. Избыток KOH отмывают водой. Затем со скоростью  $\sim 3$  мл/мин пропускают р-р тиосолей. После промывки K водой, тиосанат вымывают 700 мл 0,5 н. р-ра KOH, тиаосарнат 3500 мл 1,2 н. р-ра KOH и тиаантимонат 1500 мл 3,5 н. р-ра KOH. В присутствии только Sn и As их вымывают, соответственно, 700 мл 0,5 н. р-ра KOH и 1400 мл 2,5 н. р-ра KOH; в случае Sn и Sb первый вымывают 900 мл 0,5 н. р-ра KOH, последний 1200 мл 3,5 н. р-ра KOH; в случае As и Sb первый вымывают 3500 мл 1,2 н. р-ра KOH, последний 1500 мл 3,5 н. р-ра KOH. Вытесняющие р-ры подкисляют HCl. Выделившийся сульфид олова нагревают с 50 мл 0,5 н. р-ра NaOH и 3 мл 30%-ной  $H_2O_2$  до растворения. Избыток  $H_2O_2$  удаляют кипячением, осаждают гидроксид Sn и определяют его в форме  $SnO_2$ . As и Sb определяют титрованием (Konopik N., Zwiauer J., Monatsh. Chem. (Wien), 1952, 83, 1493). Перед каждым разделением K промывают 10%-ным р-ром  $H_2O_2$  и затем водой. Отмечена возможность отделения Ge от As и Sb вымыванием его из K 0,5 н. р-ром KOH. Разделение As и Sb в форме оксаанионов осуществлено на анионите амберлит IRA-400. В этом случае K промывают р-ром KOH для перевода в OH-форму, затем 10%-ным р-ром  $Na_2SO_4$  для перевода в  $SO_4$ -форму. Далее промывают водой и пропускают анализируемый р-р. Арсенат проходит через K, а антимонат вымывают р-ром 0,3 н. KOH в 400 мл воды. Применение описанных методов разделения как для чистых р-ров, так и для смесей дало хорошие результаты. А. Немодрук

8529. По поводу методов определения микроколичеств арсенига. Яги, Йокосэ (砒素微量測定法の比較研究. 八木大一, 横瀬武正), 日本醫科大學雜誌, Нихон ика дайгаку заасси, J. Nippon Med. School, 1955, 22, № 12, 1076—1081 (япон.)



Проверены известные методы и внесены некоторые усовершенствования в аппаратуру, применяемую в этих методах. Лучшими признаны методы Гутпайта и Сендэля.

Ф. Судакос  
8530. О составе раствора  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{—NH}_4\text{Cl—NH}_3$ , применимого при колориметрическом определении следов кислорода. Ито, Хосино (微量酸素の比色定量に用いる  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{—NH}_4\text{Cl—NH}_3$  水溶液の組成について 伊藤卓爾, 星野芳て. 夫), 工業化学雑誌, Koré kagaku dзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 5 500—503 (япон.)

8531. Доступный кислород в двуокиси марганца. Кац, Кларк, Най (Available oxygen in manganese dioxide. Katz M. J., Clarke R. C., Nye W. F.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 4, Part 1, 507—508 (англ.)

Сравнение результатов анализов образцов  $\text{MnO}_2$  различного происхождения с помощью ферросульфатного и оксалатного методов, показало, что наилучшее согласие в результатах по обоим методам наблюдается лишь для образцов естественного пиролюзита ( $\beta\text{-MnO}_2$ ), в котором содержание О ближе всего отвечает стехиометрич. ф-ле  $\text{MnO}_2$ . Однако даже и для образцов этого рода оксалатный метод дает систематически несколько завышенные результаты. Для синтетич. образцов  $\text{MnO}_2$ , в том числе и  $\beta\text{-MnO}_2$ , оксалатный метод дает систематич. положительную ошибку, достигающую 1—4%; величина ошибки хорошо воспроизводима для любого данного образца  $\text{MnO}_2$ , но колеблется при переходе от одного образца к другому. Наличие систематич. положительной ошибки у оксалатного метода авторы объясняют потерей оксалата в процессе определения за счет окисления его воздухом. Продолжительность анализа в случае естественного пиролюзита, согласно наблюдениям авторов, не влияет на результаты анализов, а применение защитной атмосферы, хотя и уменьшает ошибку при анализе искусств. образцов, но не элиминирует ее совершенно.

А. Горюнов

8532. Амперометрическое определение содержания общей серы в некоторых рудных материалах и продуктах их переработки. Гордиевский А. В., Радишева Э. Э., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 22, 131—134

Для определения общего содержания S в силикатных и карбонатных породах, сланцах, цинковых концентратах и огарках применен метод амперометрич. титрования  $\text{SO}_4^{2-}$ . Навеску измельченного материала 0,5—2 г перемешивают с 6—10 г смеси из 2 ч.  $\text{ZnO}$  и 1 ч.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , спекают в муфеле в течение 1,5 часа при 800—850°, спек выщелачивают 75—100 мл воды; р-р нагревают до кипения, фильтруют в мерную колбу емк. 100—200 мл, осадок промывают горячим 1%-ным р-ром  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , объем р-ра доводят до метки водой; отбирают аликвотную часть р-ра (10 мл), подкисляют конц.  $\text{HNO}_3$  до слабо-розового окрашивания по метиловому оранжевому, добавляют 10 мл ацетона (для уменьшения растворимости  $\text{PbSO}_4$ ) и смесь титруют небольшими порциями (0,2—0,5 мл) 0,2 н.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  при потенциале капельного Hg-электрода —0,8 в. Эквивалентную точку находят графич. способом. Метод быстр и достаточно точен.

Р. Моторкина

8533. Комплексометрическое определение  $\text{H}_2\text{S}$ . Морис (De complexometrische bepaling van  $\text{H}_2\text{S}$ . Maurice M. J.), Chem. weekbl., 1956, 52, № 8, 122—123 (голл.; реж. англ.)

Метод определения  $\text{H}_2\text{S}$  основан на связывании  $\text{S}^{2-}$  в  $\text{CuS}$  при взаимодействии с 0,02 н. р-ром  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$  и определении избытка  $\text{Cu}^{2+}$  титрованием 0,02 н. р-ром комплексона в щел. среде в присутствии индикатора

мурексида. При определении 0,5—10 мг  $\text{H}_2\text{S}$  погрешность составляет ~0,03 мг.

Т. Левин

8534. Применение обменных реакций осаждения в аналитической химии. III. Определение сульфатов и сульфидов. Эрден, Баньяи (Anwendung von Fällungsaustauschreaktionen in der analytischen Chemie, III. Bestimmung von Sulfat und Sulfid. Erdely L., Banyai E.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1956, 8, № 4, 409—422 (нем.; реж. русс., англ.)

Определение сульфат-ионов основано на титровании вытесняемых ими из соответствующих бариевых солей анионов  $\text{JO}_3^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  или  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Для выполнения определения к нейтр. анализируемому р-ру добавляють небольшой избыток суспензии  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$  (I),  $\text{BaC}_2\text{O}_4$  (II) или  $\text{BaCrO}_4$  (III). При добавлении I смесь кипятят 10 мин., а при добавлении II—нагревают 10 мин. на водяной бане, охлаждают, разбавляют до 50 мл водой, отстаивают 3 часа и в фильтрате определяют ионы  $\text{JO}_3^-$  или  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Ввиду очень малой растворимости III в нейтр. среде, р-цию с III выполняют в 0,1 н. относительно  $\text{HCl}$  р-ре при кипячении, приливают  $\text{NH}_4\text{OH}$  до появления слабо-желтой окраски и после отделения осадка в фильтрате определяют  $\text{CrO}_4^{2-}$ . В согласии с теоретич. расчетами (РЖХим, 1956, 78375) установлено, что р-ция с I пригодна для определения  $\text{SO}_4^{2-}$  с погрешностью <1% только в интервале 4—10 ммоль/л. Снижая растворимость I добавлением спирта, смещают область применимости р-ции до 1—1,5 ммоль/л. Р-ция с II сопровождается 12-кратным возрастанием титра и потому в указанном узком интервале конц-ий пригодна для определения очень малых кол-в в  $\text{SO}_4^{2-}$  в нейтр., слабокислых или аммиачных р-рах. Р-ция с II пригодна для определения  $\text{SO}_4^{2-}$  в нейтр. или аммиачных р-рах при конц-ии  $\geq 6$  ммоль/л. Граница применимости р-ции с III — от 1 до 20 ммоль/л  $\text{SO}_4^{2-}$ . I, II и III готовят взаимодействием  $\text{BaCl}_2$  с  $\text{KJO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  и  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Экспериментально найденные значения произведений растворимости (ПР) I, II и III составляют соответственно  $1,528$ ;  $4,21 \cdot 10^{-1}$ ;  $2,43 \cdot 10^{-3}$ . Величины ПР осадков  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (IV) и  $\text{PbC}_2\text{O}_4$  (V), используемых для определения сульфидов, составляют соответственно  $1,35 \cdot 10^{-2}$  и  $1,6 \cdot 10^{-3}$ . В щел. р-рах сульфидов осадки IV и V заметно растворимы; для снижения растворимости р-цию обмена с  $\text{S}^{2-}$  выполняют в буферных ацетатной смесью р-рах. Нижняя граница применимости IV и V составляет соответственно 10 и 1 ммоль/л  $\text{S}^{2-}$ . Сообщение II см. РЖХим, 1957, 1257.

Н. Полянский

8535. Исследование в области флотационного анализа. II. Разделение и определение следов селена и теллура в труднорастворимых веществах. Иосида (浮遊分析研究. 第2報. 難溶性物質中の微量セレンおよびテルルの分離定量法. 吉田幸人), 日本化学雑誌, Нихон какаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 8, 856—858 (япон.)

Сообщение I см. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1940, 61, 1239.

8536. Быстрый метод определения низких концентраций двуокиси хлора в воздухе с помощью индикаторных трубок. Китагава, Кобаяси (検知管による微量二酸化塩素の迅速定量法. 北川徹三, 小林義隆), 工業化学雑誌, Koré kagaku дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 3, 177—179 (япон.)

Содержание  $\text{ClO}_2$  (0,3—300 ч. на  $10^6$  ч.) в воздухе определяют измерением длины участка индикаторной трубки, изменившего свою окраску. В трубке содержится индикаторный порошок, состоящий из пропитан-

ного *o*-толуидином и высушенного гранулированного силикагеля. Приведены кривые, выражающие зависимость между логарифмом длины участка, изменившего свою окраску, конц-ией  $\text{ClO}_2$  и т. т. -рой. Присутствие окислительных газов мешает.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 20, 13833. К. У.

8537. Фотометрическое определение малых количеств фторидов с помощью неоторина. I. Эми, Хаями (Neo Thorin による微量フッ素の比色定量法 第1報. 江見浩一, 速水謙), 日本化生雑誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 11, 1291—1293 (япон.)

8538. О методе количественного определения перхлорат-ионов. (Применение цинковой амальгамы). Нейбаши (過鹽素酸イオンの定量法について. (過鹽素酸イオン定量における亜鉛アマルガムの適用). 石橋弘代), 分析化学, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 7, 443—444 (япон.)

8539. Аналитическое разделение йодидов и хлоридов в виде галогенидов-одновалентной меди. II. Определение йода в форме йодида одновалентной меди весовым способом. Фукамаути, Обата, Ниёси (第一銅鹽による沃化物和鹽化物の分析的分離について. 第2報. 沃化第一銅の秤量による沃素の定量. 深間内久雄, 小幡幸子, 飯吉和子), 薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharm. Soc. Japan, 1955, 75, № 9, 1070—1073 (япон.; реэ. англ.)

Установлена возможность колич. осаждения  $\text{J}^-$  в форме  $\text{CuJ}$  из кислых р-ров, содержащих  $\text{SO}_3^{2-}$ , добавлением  $\text{CuSO}_4$ . Осадок  $\text{CuJ}$  нерастворим в воде. При весовом определении  $\text{J}_2$  в виде  $\text{CuJ}$  осадок промывают водой, небольшим кол-вом ацетона и эфиром, сушат при  $110-120^\circ$  до постоянного веса ( $\sim 1$  час.) и взвешивают. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 65330.

Б. Застенкер

8540. Титрование глинистых минералов. Готте, Андерсон, Уиллис (Titration of clay minerals. Goates J. Rex, Anderson Kenneth H., Willis Conrad P.), Soil Sci., 1956, 81, № 5, 371—378 (англ.)

Приведены результаты потенциометрич. титрования глины монтмориллонитового и каолинитового типа, электролизированных и переведенных в Н-форму. Эксперим. точки хорошо ложатся на прямые в системе координат, соответствующей ур-нию Кука (РЖХим, 1953, 6269). Это обстоятельство дает возможность высчитать значения термодинамич. активностей металлич. катионов при различных рН. Постулируется 8 независимых равновесных стадий сложного механизма процесса, происходящего при титровании, отвечающих диссоциации 1) ионных пар  $\text{X}^- \dots \text{H}^+$ , 2)  $\text{X}_2 \dots \text{Al}^{3+}$ , 3)  $\text{X}^- \dots \text{Na}^+$  ( $\text{X}^-$  — обобщенное обозначение анионной группы глины), 4) диссоциации воды, 5 и 6) ступеням диссоциации  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , 7) образованию анионного комплекса  $\text{X}^-$  с 4 координационными связями, за счет присоединения  $\text{OH}^-$  к атому Al с 6 координационными связями и 8) диссоциации  $\text{SiOH} \rightleftharpoons \text{SiO}^- + \text{H}^+$ . Описанная схема использована для объяснения хода эксперим. кривой титрования. В. Анохин

8541. Методы химического анализа почв. Метсон (Methods of chemical analysis for soil survey samples. Metson A. J. N. Z. Soil Bur. Bull., 1956, № 12, 208 pp., ill.) (англ.)

8542. Быстрое определение тяжелых металлов в почвах. Едваб (Essais de dosage immédiat des métaux lourds dans les sols. Jedwab J.), Bull. inform. Univ. libre Bruxelles Centre géochim. appl., 1956, № 4, 1—3 (франц.)

В трубку из стекла нарек емк. 25 мл помещают 0,1 г влажной почвы с содержанием Zn, энергично встряхивают 30 сек. с 3 мл деминерализованной воды

(I), добавляют 2 мл дитизона (0,001%-ный р-р в  $\text{CCl}_4$ ), взбалтывают 5 сек. и определяют интенсивность окраски р-ра капельным методом или после разделения слоев. При анализе красноватых почв (Fe, Cu, Pb) 0,1 г влажной почвы встряхивают 60 сек. с 3 мл I и затем 30 сек. с 2 мл р-ра дитизона (0,0005%-ный р-р в  $\text{CCl}_4$ ). Указанным методом определяют не только Cu, Zn, Pb, но и F, P, B, S, V, Co, Ni, As, Mn, Se, Ag, Sb, Bi и U. Описанным методом выполняют 20 анализов за 1 час вместо 25—35 за смену. М. Пасманик

8543. Выщелачивание из почвы некоторых продуктов деления. Кан (Leaching of some fission products from soil. Kahn Bernd), Analyt. Chem., 1956, 28, № 2, 216—218 (англ.)

Небольшие кол-ва отработанных радиоактивных в-в сбрасываются вместе со сточными водами и адсорбируются почвой на дне рек. Для определения уровня и вида загрязнений при низкой конц-ии радиоактивных в-в стандартный метод анализа непригоден, так как при разложении большой навески почвы получается большое кол-во нерадиоактивных ионов, мешающих определению. Исследована адсорбция индикаторных кол-в  $\text{Cs}^{137}$ ,  $\text{Sr}^{90}$ ,  $\text{Y}^{90}$ ,  $\text{Ce}^{144}$ ,  $\text{Ru}^{106}$ ,  $\text{Zr}^{95}$ ,  $\text{Nb}^{95}$  на сланцевой глине и выщелачивание их кипящими р-рами  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или р-рами солей. Радиозотоны (по 10  $\mu$  кюри каждого) перемешивали 5 мин. с 5 г глины и 20 мл воды. Смесь центрифугировали, осадок отделяли и промывали 2 порциями (по 20 мл) воды. Радиоактивные в-ва адсорбировались на 95—99%. Затем к глине добавляли 20 мл выщелачивающего р-ра и смесь кипятили 3—4 мин. Осадок отделяли и выщелачивание повторяли еще 2 раза свежими порциями р-ра. Из каждой порции отбирали аликвотные части и просчитывали на торцевом Г.—М.-счетчике. Извлечение радиозотонов за 3 выщелачивания достигало 99%. Извлечение каждого изотопа определяли разделением радиозотонов (с носителями) обычными радиохим. методами. Лучшие результаты получены при выщелачивании  $\text{Cs}^{137}$  при помощи 9 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ce}^{144}$ ,  $\text{Sr}^{90}$ ,  $\text{Y}^{90}$ —1 М  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Ru}^{106}$ —р-ра 9 М по  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с добавкой 0,5 г  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Zr}^{95}$  и  $\text{Nb}^{95}$ —р-ра, 0,5 М по  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  1 М по  $\text{HCl}$ . Л. Чистяков

8544. Технический анализ. Макдоналд (Analysis for industry. Macdonald A. M. G.), Industr. Chemist, 1956, 32, № 377, 280—282; № 378, 332—334 (англ.)

Обзор по применению солей ванадия в титриметрии. Библ. 64 назв. Ф. Судаков

8545. Анализ электролитической меди методом электролиза. Абэ (電気銅の電解分析について. 阿部渡), 分析化学, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, 5, № 2, 103 (япон.)

8546. Исследование в области химического анализа ферросплавов. II. Ферросилиций. Иман, Тогаси (フェロシリコン分析の許容差について. 第2報. フェロシリコン. 今井琢也, 富樫繁太郎), 日本金屬學會誌, Нихон киндзюку гаккайси, J. Japan Inst. Metals, 1956, 20, № 2, 77—80 (япон.; реэ. англ.)

При определении некоторых элементов в ферросилиции часто наблюдается расхождение между их истинным содержанием и аналитич. данными, обусловленное потерями и ошибками в анализе. Приводятся стандартные отклонения, характерные для каждого метода, и суждения относительно их допустимости в практике анализа. Резюме авторов

8547. К вопросу об определении остатка в чулуне. Часть I. Электролиз. Витмосер, Боксхаммер (Zur Rückstandsanalyse von Roheisen und Gußeisen. Teil I: Elektrolyse. Wittmoser A dalbert, Bockshammer Hans), Arch. Eisenhüttenwesen, 1955, 26, № 6, 319—328 (нем.)

При использовании разработанного ранее метода (Klinger P., Koch W., Arch. Eisenhüttenwesen, 1937/38, 11, 569—582; Stahl u. Eisen, 1948, 68, 321—333) для анализа чугуна вследствие высокого содержания С в последнем возникают существенные погрешности. Для устранения этих погрешностей рекомендуется подвергать электролизу всю пробу; электроды должны представлять собой диски диам. 40 мм, толщиной 1 мм. Для равномерной подачи тока в течение всего процесса электролиза на заднюю сторону электрода наносят гальванич. металлич. покрытие, напр. из Ni. Разъединение поверхности электрода предотвращается добавлением к электролиту поверхностноактивных в-в.

Т. Левин

8548. О содержании следов некоторых элементов в цианамиде кальция и о методике их определения. Родзял, Тшебитовский (Uwagi o zawartości niektórych mikroelementów w azotniaku oraz o metodyce ich oznaczanie. Rozdział Paweł, Trzebiatowski Włodzimierz), Roczn. Chem., 1956, 30, № 1, 321—322 (польск.; рез. англ.)

Приводятся результаты спектрографич. определений следов некоторых элементов в цианамиде кальция, производимом заводом азотных удобрений в Хоржове. Определены Mn (0,006%), Pb (0,006—0,008%), Ni (0,006%) и Cr (0,003%). Не установлено наличие Cr, V и Co в кол-ве, превышающем  $10^{-3}\%$ . Кроме того, сделаны определения первых четырех элементов в иенском стекле и стекле РВО. Установлено, что в случае определения небольших кол-в этих элементов необходимо применять спец. методы, которые исключали бы возможность введения определенных элементов из стекла.

J. Młodecka

8549 K. Химический анализ минерального сырья. Выпуск 11. Известняки и доломиты. Шваста (Chemické rozborý nerostných surovin. Seš. 11. Vápence a dolomitické vápence. Švasta Josef. Praha, ČSAV, 1956, 70 [2] s., il., 4,50 Kčs.) (чеш.)

8550 Д. Микроаналитическое исследование комплексов меди с  $\alpha$ -аминным азотом эпидермидального рогового слоя, устойчивых при pH от 7,4 до 13. Фортлефф (Mikroanalytische Untersuchungen über den bei pH 7,4 bis pH 13 Kupferkomplex-fähigen  $\alpha$ -Amino-Stickstoff der epidermidalen Hornschicht. Fortleff Rudolf. Diss. Med. Fak., München, 1954), Dtsch. Nationalbibliogr., 1956, B, № 9, 711 (нем.)

8551 Д. Определение золота в цианистых растворах с применением активированного угля. Шапкин М. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Уральский политехн. ин-т, Свердловск, 1956

8552 Д. Изучение окрашенных комплексов титана и их применение в колориметрическом анализе. Попова О. И. Автореф. дисс. канд. хим. н., Киевский ун-т, Киев, 1956

8553 Д. Аналитическое применение реакции между серой и цианидом щелочного металла. Барлетт (Analytical application of the reaction between sulfur and an alkali cyanide. Bartlett James Kenneth. Doct. diss., Stanford Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 6, 955 (англ.)

Р-ция между S и цианидом использована для фотометрич. определения 2—50  $\gamma$ /мл элементарной S, объемного определения 10—75 мг S и объемного определения CN<sup>-</sup>. В первом случае S количественно переводит в SCN<sup>-</sup> в 95%-ном ацетоне, добавляют p-p FeCl<sub>3</sub> и фотометрируют при 465 мμ; в присутствии >10% H<sub>2</sub>O получают низкие результаты; меркаптаны и H<sub>2</sub>S необходимо удалять перед определением S. Для объемного определения S последнюю извлека-

ют ацетоном и титруют стандартным p-ром NaCN в 80%-ном изопропиловом спирте (конечную точку определяют потенциометрически или с помощью кислотно-основного индикатора); меркаптаны и гидроксиды щел. металлов мешают определению. Для объемного определения CN<sup>-</sup> использована способность S быстро реагировать с CN<sup>-</sup> в присутствии пиридина; ион CN<sup>-</sup> в водно-пиридиновом p-ре в (2:1 по объему) титруют p-ром S в пиридине, определяя конечную точку по появлению муты S; метод применим в присутствии больших кол-в Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, но менее точен, чем метод Либиха.

А. Зоуля

8554 Д. Анализ загрязненных остатков окислов, получаемых при обработке азотной кислотой сплавов на основе серебра. Овайатт (Analysis of impure stannic oxide residues obtained by the treatment of base silver alloys with nitric acid. Oviatt Charles Dixon. Doct. diss., Ohio State Univ., 1954), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 7, 1169 (англ.)

Предложена методика анализа сплавов, содержащих в основном Ag, Sn, Au и Cu; Sn определяют отгонкой Sn из остатка, получаемого при прокаливании метаоловянной к-ты с применением NH<sub>4</sub>J; Au осаждают H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> после растворения в царской водке и взвешивают в виде металла; другие элементы определяют обычным путем. В случае корродированных сплавов (содержат AgCl) загрязненную метаоловянную к-ту частично обезжелезывают прокаливанием до 500°, из полученного остатка извлекают AgCl p-ром NH<sub>4</sub>J и остальные элементы (включая Sn) определяют обычным путем; p-p AgCl в NH<sub>4</sub>J выпаривают в присутствии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до появления паров SO<sub>3</sub>, разбавляют и определяют Ag в виде AgCl. Методика испытана на корродированных сплавах и синтетич. смесях; получены удовлетворительные результаты. Определена растворимость AgCl в p-рах NH<sub>4</sub>J в широком ряду конц-ий последнего.

А. Зоуля

См. также: Спектральный анализ 7237; 2274Bx, 2275Bx, 2277Bx, 2280—2282Bx. Полярография 7692, 10689. Хроматография 7755. Технич. анализ 7393, 7416, 7842, 9367, 10065, 10381; 2276Bx, 2280Bx. Анализ почв 7896. Др. вопр. 7279, 7407, 7417, 7451; 2252Bx, 2263Bx, 2271Bx, 2281Bx, 2284Bx.

## АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы А. И. Бусев, Ф. П. Судакос

8555. Успехи органического элементарного микроанализа. Шёнигер (Fortschrittsbericht über die organische Mikroelementaranalyse. Schöninger W.), Mikrochim. acta, 1956, № 10, 1456—1473 (нем.) Обзор литературы за 1952—1955 гг. Библ. 219 назв.

А. Бусев

8556. Органический микроанализ. IX. О конструкции поглотительной трубки Прегля для определения водорода и углерода. X. О размерах капиллярных поглотительных трубок для определения углерода и водорода. Ходзуми, Имаэда (有機微量分析の研究. (第9報. 炭素分析に於ける Pregl 型吸気管の構造に關する理論的考察. 第10報. 炭素分析用吸気管の毛細管寸法に關する理論的考察. 樋口啓一郎. 今枝一男), 藥學雜誌, Якугаку даасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, 74, № 6, 565—569; 570—574 (япон.; рез. англ.)

IX. Поглотительная трубка Прегля снабжена у одного конца камеры «двойной капиллярной трубкой» с небольшой воздушной камерой, а у другого конца «антикамерой», отделенной от камеры тонкой диафрагмой с небольшим отверстием в центре. Скорость диффузии водяных паров в двойную капиллярную



трубку и общее кол-во диффундируемого в-ва вычислены по специальным ур-ниям, из которых вытекает, что при работе с двойными капиллярными трубками применение воздушной камеры и антикамеры необязательно, так как в этом случае избыток диффузата меньше, чем при использовании трубки с одним капилляром.

**В. Коробкин**  
Х. Капиллярная часть абсорбционных трубок выполняет 2 важные функции: 1) предотвращение диффузии паров  $H_2O$  или  $O_2$  и 2) облегчение протекания газов, образующихся в результате сгорания. Обсуждается вопрос о взаимосвязи скорости диффузии, падения давления и размеров капиллярной трубки. Падение давления уменьшается с увеличением длины капиллярной трубки при постоянстве скорости диффузии. Предлагаются капиллярные трубки различных размеров, имеющие хорошие характеристики: высокую стойкость к диффузии паров  $H_2O$  и  $O_2$  и малое сопротивление к протеканию газов сгорания. Сообщение VIII см. РЖХим, 1955, 34754. Резюме авторов 8557. Новый полумикрометод определения азота в угле по методу Кьельдаля. **Дермель, Штраух** (Eine neue Halbmikro-Kjeldahl-Methode zur Bestimmung des Stickstoffes in Kohlen. Dermalj M., Strauch L.), Bull. scient. Conseil acad. RPFY, 1956, 2, № 4, 104—105 (нем.).

Воздушно-сухую пробу угля (0,1 г) в колбе для разложения смешивают с 9 г катализатора ( $186g K_2SO_4 + 4g HgSO_4 + 0,8g Se$ ), добавляют 8 мл конц.  $H_2SO_4$  (уд. в. 1,86), нагревают в колбе Кьельдаля до полного разложения пробы (15 мин.), кипятят еще 10 мин. для перевода всех азотистых соединений в  $(NH_4)_2SO_4$ , охлаждают и осторожно разбавляют водой до 50—100 мл. Колбу с р-ром присоединяют к аппарату для перегонки с  $NH_3$ , к р-ру добавляют 34 мл р-ра  $NaOH$  и  $Na_2S$  (360 г  $NaOH$  и 15 г  $Na_2S \cdot 9H_2O$  в 1 л  $H_2O$ ), дистиллят собирают в приемник, содержащий 25 мл  $H_2O$ , 10 мл насыщ. р-ра  $H_3BO_3$  и 8 капель смешанного индикатора (12 мг метиленового синего и 7 мг метилового красного в 100 мл 96%-ного спирта) и титруют 0,02 н. р-ром  $H_2SO_4$  до фиолетовой окраски р-ра. Ошибка определения  $\pm 0,01\%$ .

**М. Пасманик**  
8558. Быстрый способ определения азота в кофейных листьях по методу Кьельдаля с использованием перманганата. **Робинсон** (Rapid Kjeldahl nitrogen digestion of coffee-leaf material by the permanganate method. Robinson J. B. D.), Analyst, 1956, 81, № 962, 316—318 (англ.).

Метод сжигания в присутствии  $KMnO_4$  (РЖХим, 1955, 16603, 49231) использован для определения N в листьях кофейного дерева. Навески (50 мг) образцов воздушно-сухих листьев (40 меш) сжигали в колбах Кьельдаля,  $NH_3$  отгоняли в приборе Скандретта (РЖХим, 1955, 31943), модифицированном путем замены воздушного холодильника холодильником Либиха, в приемник с 1%-ным р-ром  $H_3BO_3$  (РЖХим, 1955, 43310). К смеси  $H_2SO_4$  с  $KMnO_4$  рекомендуется добавлять о-толуеназую к-ту (в колбе 0,1 г). Среднее расхождение между результатами параллельных анализов составляет 1,6%, среднеквадратичная погрешность отдельного определения  $\leq 1,2\%$ ; сжигание продолжается 15—20 мин.

**Т. Леви**  
8559. Метод быстрого определения азота в коксе. **Сато, Миядзу** (コークスの窒素迅速分析法について. 佐藤武彦, 宮津隆), 分析化学, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 2, 110—111 (япон.).

8560. Аналитическое применение перманганата серебра. **V. Комплексометрическое определение сжигаемой серы в форме сульфата двухвалентного марганца. VI. Простое и быстрое открытие элементов в органических веществах. Кёрбаль, Пршибил** (Analytické využití manganistanu

stříbrného. V. Komplezometrické stanovení spalitelné síry jako síran manganatý. VI. Jednoduchý, rychlý důkaz prvků v organických látkách. Kórbal Jiří, Příbil Rudolf), Chem. listy, 1956, 50, № 2, 232—235; 236—239 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, 21, № 2, 322—326; № 4, 955—959 (нем.; рез. русс.).

V. При анализах органич. в-в, выполняемых путем сжигания с применением продукта термич. разложения  $AgMnO_4$  (I) в качестве контактного в-ва, I связывает всю сжигаемую S образца в форме  $Ag_2SO_4$  и  $MnSO_4$ . На основе р-ции  $2Ag^+ + MnO_2 + 2H_2O = 2Ag + Mn^{2+} + 2H_2O + 2O_2$  можно в водн. вытяжке I превратить весь  $Ag_2SO_4$  в  $MnSO_4$  и определить  $Mn^{2+}$ , кол-во которого эквивалентно кол-ву общей сжигаемой S, путем комплексометрич. титрования. Р-цию необходимо проводить в нейтр. среде, так как в присутствии малейшего кол-ва  $H^+$  имеет место р-ция  $MnO_2 + 2H^+ + H_2O = Mn^{2+} + 2H_2O + O_2$ . Применяемая вода не должна содержать  $CO_2$  и вместо обычных, в большинстве случаев кислых препаратов  $H_2O_2$ , необходимо проводить работу с пероксигидратом мочевины (II), полученным кристаллизацией  $CO(NH_2)_2$  из 30%-ной  $H_2O_2$ , промыванием лед. водой, спиртом и эфиром и высушиванием на воздухе. Применяемый I не должен содержать  $Ag_2O$ , что может быть достигнуто нагреванием  $AgMnO_4$  в течение 3 час. при  $500^\circ$ . После разложения определяемого в-ва остывшую контактную массу нагревают кратковременно с водой, не содержащей  $CO_2$ . К охлажд. р-ру прибавляют небольшими порциями  $\sim 2$ -кратный избыток  $MnO_2$  и всего 0,5 г II. По окончании р-ции р-р фильтруют и к фильтрату прибавляют несколько кристалликов  $NH_4OH \cdot HCl$ , 2—3 мл буферного р-ра  $NH_4OH \cdot NH_4Cl$  и эриохромчерный T в качестве индикатора.  $Mn^{2+}$  титруют 0,05 н. комплексом III. Аналогично проводят контрольный опыт. Анализ продолжается  $\sim 1/2$  часа.

VI. Разработан простой способ открытия H, C, Hg, N, Cl, Br, J, S, P и As в органич. в-вах, основанный на использовании окислительных и абсорбционных свойств продукта термич. разложения I. Анализируемое в-во разлагают в стеклянной трубке (длина 13 см, внутренний diam. 4 мм), нижний конец которой оттянут в капилляр. На расстоянии 9 см от верхнего конца диаметр трубки сужен до  $\sim 0,3$  мм. В месте сужения находится слой асбеста 0,1—1,0 мм образца смешивают с  $\sim 50$  мг I, помещают в трубку и закрепляют асбестом. Жидкие образцы наносят тонкой капельной пипеткой по каплям на слой I. Разложение образца осуществляют умеренным нагреванием трубки микрогорелкой; оно продолжается несколько секунд. В присутствии H наблюдается появление капель в холодных частях трубки. Для открытия C к верхнему концу трубки присоединяют резиновый баллон и газообразную смесь над содержимым трубки пропускают через свежeproфильтованный р-р  $Ba(OH)_2$  в пробирке (помутнение за счет  $BaCO_3$ ). Для открытия Hg при разложении образца описанным способом в трубку для разложения вводят струю воздуха; улетучивающаяся Hg конденсируется в нижней капиллярной части трубки, где ее обнаруживают р-ром 1,3 мг дитизона в 100 мл  $CCl_4$ . Открытие галогенов, S, P, As и N, которые поглощаются I в форме солей Ag и Mn (галогениды,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ ,  $NO_3^-$ ), осуществляют обычными р-циями после их перевода в р-р путем постепенного промывания контактной массы водой (S и N),  $NH_4OH$ , 1:1 (Cl, Br, P, As) и 30%-ным р-ром  $AgNO_3$  (J). Все пробы возможно выполнить в течение нескольких минут. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 4826.

**Karel Kamen**  
8561. Прямой метод микроалкаиметрического титрования для определения серы в органических соеди-

нениях. Смит, Сайм (A direct micro-alkalimetric titration method for determining sulphur in organic compounds. Smith J., Syme A. C.), Analyst, 1956, 81, № 962, 302—304 (англ.)

Метод прямого алкалметрии. титрования, примененный для определения S в органич. соединениях, содержащих N и галогид, основан на колич. р-ции между  $\text{BaSO}_4$  и сильно кислотной ионообменивающей смолой (амберлит IR-120 в H-форме). Смолу смешивают с ~2-кратным объемом 5%-ной HCl, отфильтровывают, промывают ~1 л воды, смешивают с ~5-кратным объемом воды, перемешивают 1 час при 70° и фильтруют. Фильтрат титруют 0,01 н. NaOH со смешанным индикатором бромкрезоловый зеленый—метиловый красный и продолжают промывание и титрование до нейтр. р-ции фильтрата или постоянной его кислотности. Для регенерации употребляют 10%-ную HCl. Навеску органич. в-ва (3—5 мг) сжигают в трубке Карюса, добавляют 10—20 мг  $\text{BaCl}_2$  и 0,3 мл конц.  $\text{HNO}_3$ ; трубку запаивают, нагревают 1,5 часа при 280—290°. Содержимое трубки обрабатывают водой (1 час на паровой бане), центрифугируют, прозрачный р-р отсасывают шприцем, осадок промывают водой, центрифугируют, повторяя описанную операцию дважды. При наличии мути за счет  $\text{BaSO}_4$  добавляют каплю разб. р-ра бромиды цетиламмония. Осадок  $\text{BaSO}_4$  переносят в колбу, добавляют ~15 г обработанной смолы, доливают до 100 мл, выдерживают колбу 1 час при ~70°, фильтруют с отсасыванием и титруют фильтрат, объединенный с промывными водами 0,01 н. р-ром NaOH со смешанным индикатором. Метод титрования может быть применен после сжигания органич. в-ва как сухим, так и мокрым способом. Полученные результаты (для 8 органич. в-в) практически совпадают с теоретич. значениями.

Т. Леви

8562. Новый метод определения фтора и хлора в газообразных и жидких фторированных углеводородах. Креспи, Чеволани (Nuovo metodo per la determinazione del fluoro e del cloro negli idrocarburi fluorurati gassosi e liquidi. Crespi Vinicio, Cevolani Fausto), Chimica e industria, 1956, 38, № 7, 583—587 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Пробу разлагают смесью  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , осадок растворяют в воде, F осаждают  $\text{Ce}^{3+}$  и избыток  $\text{Ce}^{3+}$  оттитровывают этилендиаминтетраацетатом. Cl определяют аргентометрич. титрованием. Время анализа 3 часа. Погрешность определения <0,5%.

М. Пасманик

8563. Применение метода Эшка для определения хлора и общего содержания серы в газообразных соединениях. Креспи, Чеволани (Applicazione del metodo di Eschka alla determinazione del cloro e dello zolfo totale nei composti gassosi. Crespi Vinicio, Cevolani Fausto), Chimica e industria, 1956, 38, № 7, 580—582 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Метод Эшка дает хорошие результаты при определении хлора и общего содержания серы в газообразных соединениях. Приведено описание аппарата.

М. Пасманик

8564. Применение аргентометрической потенциометрии в элементарном органическом микроанализе. III. Фосфор, мышьяк. Леви (Applications de l'argentométrie potentiométrique par potentiels repérés à la microanalyse élémentaire organique. III. Phosphore, arsenic. Levy Roger), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 3, 517—527 (франц.)

Минерализацию органич. в-ва для последующего определения P или As осуществляют 3-кратной обработкой смесью 0,5 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с 4—5 каплями конц.  $\text{HNO}_3$  при нагревании до появления дыма  $\text{SO}_3$  и 2-

кратной обработкой смесью такого же кол-ва  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с 4—5 каплями пергидроля. После такой обработки P и As переходят соответственно в  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{AsO}_4^{3-}$ . Полученный р-р фосфата нейтрализуют добавлением 2 мл не содержащего карбоната ~10 н. NaOH, подкисляют ~15н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до обесцвечивания фенолфталеина, а затем приливают 0,1 н. NaOH до появления розовой окраски. Нейтрализованный р-р забуферивают добавлением 10 мл 0,1 М р-ра буры, разбавляют прокипяченной водой до ~60 мл и приливают точно определенный избыток 0,03 н.  $\text{AgNO}_3$ , пока э. д. с. пары Ag-электрод — каломельный электрод не превысит на 100 мв э. д. с. точки эквивалентности при обратном титровании  $\text{AgNO}_3$  р-ром KCl (РЖХим, 1956, 61887). Из ичейки вынимают электроды и мостик, промывают их, разбавляют р-р до ~78 г, добавляют еще 2 мл р-ра  $\text{AgNO}_3$ , перемешивают 5 мин., взвешивают р-р и отфильтровывают осадок. Фильтрат взвешивают и используют для определения непрореагировавшего  $\text{Ag}^+$  титрованием 0,03 н. KCl до достижения э. д. с. эквивалентной точки. Поскольку осадок  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  захватывает AgOH, в израсходованный объем титрующего реактива вводят поправку с помощью эмпирич. ф-л. С небольшими изменениями этот метод применяют для титрования  $\text{AsO}_4^{3-}$ . Средняя абс. погрешность определения As и P составляет соответственно <0,15 и ~0,12%. Прямое аргентометрич. потенциометрич. микротитрование  $\text{PO}_4^{3-}$  р-ром  $\text{AgNO}_3$  недостаточно чувствительно. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 65359.

Н. Полянский

8565. Определение воды в лекарственных веществах по методу Карла Фишера. Мюлдер, Пинхстерен (De waterbepaling in enige geneesmiddelen volgens de methode van Karl Fischer. Mulder G. J., Pinxteren J. A. C., van), Pharmac. weekbl., 1956, 91, № 2, 33—44 (голл.; рез. англ.)

При определении воды в окрашенных р-рах и большинство галеновых препаратов визуальное установление конечной точки при титровании по методу К. Фишера невозможно и рекомендуется пользоваться электрометрич. титрованием. Для определения воды по методу К. Фишера в лекарственном сырье и растительных экстрактах рекомендуется применять метод заторможенной конечной точки. Во многих случаях метод К. Фишера дает более точные результаты, чем сушка в термостате или трубке Прегля. Для определения воды в мягких экстрактах навеску 0,5 г растирают с 5 г песка, обрабатывают 20 мл абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , переносят в колбу емк. 25 мл и перемешивают 0,5 часа. Аликвотную порцию прозрачного р-ра титруют прямым методом по К. Фишеру. Для ряда хлоргидратов алкалоидов группы опия метод К. Фишера дает лучшие результаты, чем большинство методов косвенного определения воды.

Т. Леви

8566. Хроматермохимический газоанализатор. Туркельштауб Н. М., Поршнева Н. В., Канчева О. А., Завод. лаборатория, 1956, 22, № 6, 735—738

Описан переносный прибор для анализа газовых смесей, позволяющих в полевых условиях определять суммарное содержание горючих газов, а также содержание в отдельности  $\text{H}_2$ , CO,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  и  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ . Разделение газов производится хроматографически на колонке с активированным мелкопористым углем марок АГ и КАД, которые практически не адсорбируют  $\text{H}_2$ , слабо адсорбируют CO и значительно сильнее адсорбируют углеводороды. Для разделения последних применяется распределительная хроматография на силикагеле АСК, пропитанном нитробензолом в кол-ве 30% от веса силикагеля. Газом-носителем служит воздух. Регистрация фракций производится с

помощью термохим. газоанализатора (Файнберг М. М., Завод. лаборатория, 1949, 15, 6). Сумма горючих газов определяется сжиганием. Полный анализ газа производится в 3 стадии: 1) определяется сумма горючих; 2) определяется содержание  $H_2$ ,  $CO$  и  $CH_4$  и 3) определяется  $C_2H_6$ ,  $C_4H_{10}$ ,  $C_5H_{12}$  и сумма  $CH_4 + C_2H_6 + H_2 + CO$ . Прибор предварительно калибруется по искусственно приготовленным газовым смесям. Продолжительность полного анализа 40 мин.; минимальная определяемая конц-ия  $H_2$ , 0,05 об. %, остальных компонентов 0,1 об. %; точность определения  $\pm 5\%$ .

В. Анохин

**8567. Газовая хроматография. Анализ газообразных углеводородов с помощью газо-жидкостной распределительной хроматографии. Фредерикс, Брукс** (Gas chromatography. Analysis of gaseous hydrocarbons by gas-liquid partition chromatography. Fredericks Edward M., Brooks Francis R.), *Analyt. Chem.*, 1956, 28, № 3, 297—303 (англ.)

Разделение смеси из 22 различных газообразных углеводородов (ГУВ) с числом  $C$  в молекуле от 1 до 5 осуществляли при 35° на термостатируемой 2-ступенчатой колонке, представляющей собой две последовательно соединенные медные трубки (диам. 9,3 мм, высота 1,8 и 4,8 м), заполненные адсорбентом (делитом-545), пропитанным диизоцилфталатом и диметилсульфоланом (по 40 г на 100 г носителя) соответственно. На первой колонке происходило разделение ГУВ на группы, состоящие из олефинов и парафинов, содержащих одинаковое число атомов  $C$  в молекуле и имеющих близкие  $t_{кип}$ , а на второй — последовательное разделение каждой из групп на индивидуальные олефины и парафины. Газом-носителем служил  $He_2$ ; контроль за процессом разделения производился путем непрерывной автоматич. записи изменения теплопроводности газа по отношению к теплопроводности чистого  $He_2$ . Качеств. анализ разделяемой смеси ГУВ производили путем измерения промежутков времени, которые протекают с момента ввода образца в головную часть колонки до момента прохождения через измерительную ячейку пика конц-ии данного компонента. Колич. анализ производили путем планиметрирования площадей, отвечающих отдельным компонентам под пиками хроматограммы, с последующим делением полученных значений на сумму всех площадей, принимаемую за 100%. Для облегчения трудоемкой операции планиметрирования авторы применили электромагнитный интегратор, описанный Лингейном и Джонсом (Lingane J. L., Jones S. L., *Analyt. Chem.*, 1950, 22, 1220). Воспроизводимость результатов, достигаемых с описанной колонкой, очень высока, даже после непрерывной работы в течение многих месяцев. Точность результатов не ниже точности, получаемой хим. анализом. Продолжительность анализа  $\sim 2$  часа. Для разделения неразделяемых на 2-ступенчатой колонке изобутилена и 1-бутена авторы применяли одноступенчатую колонку, 15 м высотой, с носителем, пропитанным диметилсульфоланом. Такая колонка дает также превосходное разделение пентенов.

**8568. Газовый анализ с помощью индикаторных трубок. XIII. Быстрый метод определения пропана. Китагава, Кобаяси, Хираока** (検知管によるガス分析法の研究. 第13報. プロパンの迅速定量法. 北川徹三, 小林義隆, 平岡いさ), *工業化学雑誌, Kōgō Kagaku Zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.*, 1954, 57, № 9, 614—616 (япон.)

Часть XII см. РЖХим, 1957, 4798.

**8569. Быстрое определение антрацена в карбазоле и антрахиноне. Фунакубо, Мацумото, Кисикава** (カルバゾールまたはアントラキノン中のアントラセンの迅速定量法. 船久保英一, 松本勝太郎, 岸川

猛), *工業化学雑誌, Kōgō Kagaku Zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.*, 1954, 57, № 12, 919—922; *コールタール Кору тару, Coal Tar*, 1955, 7, № 3, 12—17 (япон.)

Для анализа различных смесей антрацена, карбазола и фенантрена применены методы: 1) титрования в хлорбензоле (РЖХим, 1956, 65395), 2) обработки ксидолом (РЖХим, 1956, 65395), 3) окисления  $CrO_3$  и 4) хроматографический. После сравнения методов наиболее точным оказался метод 1.

*Chem. Abstr.*, 1955, 49, № 17, 11500. К. Иноуэ

**8570. Определение хромонов. Де-Лоренци, Да-Ри** (Determinazione quantitativa dei cromoni. De Lorenzi F., Da Re P.), *Boll. chim. farmac.*, 1956, 95, № 6, 235—237 (итал.; рез. англ.)

Хромоны определяются титрованием к-ты, образующейся в результате их щел. гидролиза. Ф. Судаков

**8571. Быстрый метод определения паров окиси этилена с помощью индикаторных трубок. Кобаяси** (検知管による酸化エチレン蒸気の迅速定量法. 小林義隆), *有機合成化学協会誌, Юки госей какаку кōкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan*, 1955, 13, № 12, 596—600 (япон.)

**8572. Определение хлористого метилена в водных растворах. Темплман, Жюно** (Determination of methylene chloride in aqueous solutions. Templeman B. M., Juncap Jacques), *Analyt. Chem.*, 1956, 28, № 8, 1324—1325 (англ.)

10 мл 1 н. р-ра NaOH помещают в 22-мл пероксидную бомбу Парра, нагреваемую пламенем (серия 2100, тип Gasket), и взвешивают. Прибавляют 10 мл анализируемого р-ра с содержанием до 175 мг  $CH_2Cl_2$  и снова взвешивают. Бомбу закрывают, наливают на верхнюю ее часть 2 мл дистилл. воды, помещают в стальную нагревательную кожух, нагревают пламенем газовой горелки до начала кипения воды и еще 5 мин., охлаждают и переносят ее содержимое в конич. колбу емк. 5 мл. Р-р нейтрализуют в присутствии 5 капель 0,1%-ного р-ра метилового красного 1 н. р-ром  $H_2SO_4$  и титруют 0,1 н. р-ром  $AgNO_3$  с  $K_2CrO_4$  в качестве индикатора. Мешают неорганич. хлориды и алкилгалогениды.  $CHCl_3$  и  $CCl_4$  реагируют количественно. Относительная погрешность метода 0,010%.

**8573. Количественный анализ по инфракрасным спектрам. I. Анализ γ-гексахлорциклопексана высокой чистоты методом компенсации. II. Определение изомеров динитроциклогексенолфенола. Камада, Танака** (Quantitative analysis by infrared spectrometry. I. Determination of high purity BHC by the compensation method. II. Determination of dinitro-cyclohexylophenols. Kamada Hitoshi, Tanaka Shigeyuki), *分析化学, Бунсэки какаку, Japan Analyst*, 1953, 2, 113—116; 334—338 (япон.)

**I. Определение α- и δ-изомеров ГХЦГ** в очень чистом γ-ГХЦГ по ИК-спектрам улучшено в компенсационном методе. Р-р чистого γ-ГХЦГ той же конц-ии помещали у компенсационной световой щели двулучевого спектрофотометра и исключали поглощение γ-ГХЦГ, создавая таким образом возможность точного определения α- и δ-ГХЦГ.

**II. Проведено статистич. сравнение результатов, полученных при анализе по ИК-спектрам смесей 2,4-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-6-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH (I) и 2,6-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-4-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-изомер (II). Пользовались тремя методами. 1. Для I брали полосу 10,79 м, для II 10,89 м. Там, где наложение двух кривых было небольшим, соотношение I:II подсчитывали по оптич. плотностям при двух полосах. 2. Оптич. плотность пробы при 10,89 м измеряли по сравнению с компенсационным лучом, проходящим через пробу сравнения, в которой конц-ия I примерно равнялась конц-ии исследуемой пробы. 3. Пользовались семью полосами и измеряли оптич. плотность при**



каждой полосе. Соотношение I:II рассчитывали из обычного ур-ния. 3-й метод наиболее точен. Стандартное отклонение 0,58% в области 60—100% I.

Chem. Abstrs, 1953, 47, № 16, 7949; № 22, 12128.

Keihei Ueno

**8574. Электрометрическое титрование соединений, содержащих положительно заряженный хлор или бром, раствором двуокиси серы в пиридине.** Фридман (Electrometric titration of compounds containing positive chlorine or bromine. With sulfur dioxide in pyridine. Freedman R. W.), *Analyst. Chem.*, 1956, 28, № 2, 247—249 (англ.)

При добавлении KJ или KBr к *n*-галогидным соединениям и подкислении выделяются  $J_2$  или  $Br_2$ , которые оттитровывают пиридином-спиртовым р-ром  $SO_2$ . Р-р  $SO_2$  готовят разбавлением реактива В. К. Фишера 9 объемами абс.  $CH_3OH$  (I) или добавлением жидкого  $SO_2$  к пиридину при 0—10°; полученный 3—5 н. р-р по  $SO_2$  разбавляют до конц-ии 0,5 н. Титр. р-ра  $SO_2$  устанавливают по  $K_2Cr_2O_7$  электрометрич. титрованием. Навеску ~3 *мэв* растворяют в 50 *мл* I или воды. Соединения, плохо растворимые в I, перемешивают с 20 *мл*  $CHCl_3$  и добавляют 50 *мл* I. К р-ру добавляют 10 *мл* 15%-ного р-ра KJ, 5 *мл*  $CH_3COOH$  и смесь титруют р-ром  $SO_2$ . Конечная точка титрования соответствует тому моменту, когда добавление 1 капли р-ра  $SO_2$  не вызывает дальнейшего уменьшения тока. Показание микроамперметра в присутствии свободного  $J_2$  является максимальным, а в конце титрования составляет 0—5  $\mu$ A. Содержание  $Cl_2$ , или  $Br_2$  (в %) вычисляют по ф-ле  $X = [мл\ SO_2(н.\ SO_2) \cdot атомный\ вес\ X] \cdot 0,1 / навеска\ (в\ г)$ .

Л. Чистяков

**8575. Простой метод определения алкоголя в выдыхаемом воздухе с помощью экспертной трубки.** Китакава, Кобаяси (検知管による呼気中アルコールの簡易定量法. 北川徹三, 小林義隆), *分析化学*, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 7, 444—445 (япон.)

**8576. Количественное определение этиленгликоля в воде.** Хесс, Джордан, Росс (Quantitative determination of ethylene glycol in water. Hess Eileen R., Jordan Charles B., Ross Halkey K.), *Analyst. Chem.*, 1956, 28, № 1, 134—135 (англ.)

Метод определения этиленгликоля (I) в воде основан на расщеплении I при помощи  $HJO_4$  и взаимодействии образовавшейся  $HJO_3$  с  $Ag^+$ , ведущему к образованию нерастворимого  $AgJO_3$ . К 2,00  $\pm$  0,01 *мл* пробы I в пробирке (22  $\times$  175 *мм*) добавляют 2,0 *мл* 0,1 н.  $AgNO_3$ , 5,0 *мл* смеси к-т (80 *мл* конц.  $HNO_3$  и 4,56 г  $HJO_4 \cdot 2H_2O$  в 1 *л* р-ра), встряхивают и с помощью секундомера или другого таймера фиксируют период времени между падением 1-й капли смеси к-т и появлением белого осадка. Рекомендуется употреблять черный фон. Если осадок образуется менее чем через 23,5 сек., р-р пробы разбавляют в 10 (или в 100) раз. Для максим. точности измерений р-р должен содержать 0,1—1% I. Для облегчения расчетов построена номограмма. Макс. погрешность 1,083%. Описанный метод применим для определения глицидина, любого вицинального гликоля,  $\alpha$ -оксальдегида,  $\alpha$ -оксикетона, вицинального кетона и  $\alpha$ -оксикислот в воде.

Т. Леви

**8577. Количественное определение органических перекисей.** Часть I. Два фотометрических метода. Иберрейтер, Зорге (Zur quantitativen Bestimmung organischer Peroxyde. Teil I. Zwei kolorimetrische Methoden. Ueberreiter K., Sorge G.), *Angew. Chem.*, 1956, 68, № 10, 352—354 (нем.; рез. англ., франц.)

Для определения перекиси флуоренона (I) при кинет. изучении полимеризации стирола разработаны фотометрич. способы, применяемые в невод. среде.

Первый — индаминоый — основан на окислении ацетата 4,4'-диаминодифениламина (II), второй — на окислении лейкооснования метиленового синего (III). Описан способ получения II из сульфата 4,4'-диаминодифениламина; указаны способы получения I из флуоренона действием эфирного р-ра  $H_2O_2$  (Wittig G., Piper G., Ber. dtsch. chem. Ges., 1940, 73, 295) и III восстановлением метиленового синего  $C_6H_5NHNH_2$  (Landauer P., Weil H., Ber. dtsch. chem. Ges., 1910, 43, 198). Описаны способ и прибор для очистки сырого III в атмосферном  $N_2$ . Для определения I по первому способу применяют 0,05—0,1%-ный р-р II в лед.  $CH_3COOH$ ; перед опытом р-р разбавляют  $C_6H_6$  (1:20). I употребляют в форме р-ра в  $C_6H_6$  или в стироле. Максим. интенсивность окраски (синяя) развивается 5—30 мин., в зависимости от кол-ва I. Закон Бера выполняется при  $\lambda$  (макс.) 640 *мк*. Недостатком метода является возможность сольволиза. По второму методу применяют р-р 0,5 г III в 1500 *мл* х. ч.  $C_6H_6$ . Р-р в кислой среде легко окисляется, но при прибавлении  $CCl_3COOH$  остается бесцветным. При выполнении определения 1 *мл* р-ра III разбавляют 10 *мл* 0,5%-ного р-ра  $CCl_3COOH$  в  $C_6H_6$ ; этим же р-ром разбавляют испытуемый р-р. Р-р для сравнения не содержит перекиси. Р-ция окисления при 18—20° протекает ~3 мин. Фотометрируют при 645 *мк*. Бензольные р-ры следуют закону Бера. Сольволиз невозможен. Открываемый минимум 0,03  $\mu$  активного O, предельное разбавление 1:30 000 000. Выведено предположение, что коэфф. экстинкции пропорционален кол-ву активного O, независимо от строения перекиси.

Б. Митропольский

**8578. Определение альдегидов меркуриметрическим окислением.** Рач, Джонсон (Determination of aldehydes of mercurimetric oxidation. Ruch James E., Johnson James B.), *Analyst. Chem.*, 1956, 28, № 1, 69—71 (англ.)

Метод основан на окислении альдегида (I) при помощи  $Hg^{2+}$ , восстанавливающейся при этом до  $Hg$ ; определение заканчивается йодометрич. установлением кол-ва  $Hg$ . Образец вводят шприцем в колбу с 30 *мл* р-рителя ( $CH_3OH$ , нейтр. по бромтимоловому голубому, или дистил. вода), колбу закрывают, встряхивают, выдерживают некоторое время (зависящее от природы I), разбавляют р-рителем до 50 *мл* и отбирают aliquотную порцию (5 *мл*), содержащую  $\leq$  5 *мэв* I. Эту порцию добавляют к 50 *мл* реактива (к 1830 *мл* воды добавляют 150 г KCl, 240 г  $HgCl_2$ , 642 г KJ и 1000 *мл* 40%-ного р-ра KOH, встряхивая после добавления каждого компонента), выдерживают ~60 мин. (продолжительность выдержки зависит от природы I), добавляют 50 *мл* 1%-ного р-ра агар-агара (стабилизатор  $HgJ_2$ ), перемешивают ~1 мин., добавляют 25 *мл* лед.  $CH_3COOH$  при перемешивании (в случае ацетальдегида выдерживают 15 мин. при 18—20°), добавляют 50 *мл* 0,1 н. р-ра  $J_2$  и титруют 0,1 н. р-ром  $Na_2S_2O_3$ . Кол-во I вычисляют по разности результатов титрования р-ра пробы и р-ра контрольного опыта. На 1 карбонильную группу расходуется 2 *эв* йода; для моноальдегида эквивалентный вес соответствует  $1/2$  мол. веса. Метод применим для определения I в присутствии большинства спиртов, к-т, эфиров, ацеталей, кетонов, органич. хлоридов и эпокси-соединений.

Т. Леви

**8579. Замещенные тиосемикарбазиды в положении 4 в качестве реактивов для идентификации альдегидов и кетонов.** III. 4-*н*-бромфенилтиосемикарбазид. Тишлер (4-substituierte Thiosemicarbazide als Reagentien zur Charakterisierung von Aldehyden und Ketonen. III. 4-p-Bromphenylthiosemicarbazid. Tisler M.), *Z. analyt. Chem.*, 1956, 151, № 3, 187—191 (нем.)

4-*н*-бромфенилтиосемикарбазид (I) количественно вступает в р-цию с карбонильными соединениями и

дает стабильные производные с определенной точкой плавления. Для получения I 8 г *n*-бромфенилизотиопаната растворяют в 150 мл 96%-ного  $C_2H_5OH$  при 50°, добавляют при перемешивании небольшой избыток 50%-ного р-ра  $N_2H_4 \cdot H_2O$  (5 г) и охлаждают. Выпавшие кристаллы I отфильтровывают и перекристаллизовывают из 96%-ного  $C_2H_5OH$ . При определении альдегида или кетона к р-ру 0,0025 моля I в 20—25 мл горячего 96%-ного спирта добавляют 0,0025 моля исследуемого в-ва и нагревают 5—10 мин. с обратным холодильником в водяной бане до отделения трудно растворимых производных. Только при работе с бензальацетоном нагревают  $\frac{1}{2}$  часа. Если кристаллизации после охлаждения не происходит, р-ритель отгоняют до выпадения кристаллов. Полученные продукты перекристаллизовывают из спирта или из смеси спирт-диоксан. При опытах с уксусным и пропионовым альдегидами для получения твердых продуктов к р-ру I добавляют несколько меньшее кол-во альдегида. Р-р доводит до кипения, прекращают нагрев и после охлаждения получают твердые в-ва. По т-рам плавления продукта определяют характер исследуемого в-ва. Приведены точки плавления продуктов, полученных в результате р-ции 44 альдегидов и кетонов с I. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 72038. М. Пасманик

8580. Об определении формальдегида с помощью хроматропной кислоты. Хаясиба, Иноуэ (クロモトロブ酸によるHCHOの定量について. 林邊禮一, 上井博), 日本薬協雑誌, Нихон дзёдо кёкай дзасси, J. Soc. Brew., Japan, 1955, 50, № 11, 99—97 (япон.)

8581. Полярографическое поведение продуктов взаимодействия бензальдегида с гидразинами, 1,1-диметилгидразином и монометилгидразином. Уитнак, Янг, Сислер, Ганц (Polarographic behavior of benzaldehyde derivatives of hydrazine, 1,1-dimethylhydrazine, and monomethylhydrazine. Whitnack Gerald C., Young John E., Sisler Harry H., Gantz E. St. Clair), Analyt. Chem., 1956, 28, № 5, 833—836 (англ.)

Изучено полярографич. поведение бензальамина (I), бензальдегида диметилгидразона (II), трибензальдегид-(бис)-метилгидразона (III) и бензальдегида (IV) и установлено, что в спирт. р-ре, содержащем соли четвертичного аммониевого основания, могут быть получены отчетливые волны диффузионного тока. Для I и II при pH 11 введение подавителей максимумов необходимо.  $i_d$  является линейной функцией концентрации I и II в интервале 0,2—3 ммоль/л. При изучении поведения III установлено, что он постепенно гидролизуетсся до IV и поэтому не может быть определен в смеси с I и II. Для полярографич. определения I и II в смесях рекомендуется пользоваться р-рами, содержащими 75%  $C_2H_5OH$ , 0,3 ммоль/л I и II, 0,5 М по бромиду тетраметиламмония, забуференными фосфатным буфером до «кажущегося» pH 11,5. Т. Леви

8582. Разделение 2,4-динитрофенилгидразонов альдегидов и кетонов методом хроматографии на бумаге. Линн, Стилл, Стейпл (Separation of 2,4-dinitrophenylhydrazones of aldehydes and ketones by paper chromatography. Lynn William S., Jr., Steele Lois A., Staple Ezra), Analyt. Chem., 1956, 28, № 1, 132—133 (англ.)

Система, примененная при хроматографич. разделении стероидов (Neher R., Wettstein A., Helv. chim. acta, 1952, 35, 276), основанная на использовании бумаги, пропитанной феноксиэтаном (I) в качестве неподвижной фазы и гептана (II) в качестве подвижной фазы, предложена для разделения homologов низкого мол. веса 2,4-динитрофенилгидразонов (III). Полосу бумаги ватман № 7 погружают в 10%-ный р-р I в ацето-

не, удаляют избыток р-ра и сушат несколько минут на воздухе. Р-р III в  $CH_3OH$  наносят на бумагу (диаметр пятна 0,5—1 см), полоски подвешивают в хроматографич. камере, насыщ. II, вносят подвижную фазу (II, насыщ. I) и хроматографируют нисходящим методом. В большинстве случаев для полного разделения III достаточно 20 час. Для сравнения употребляют контрольные хроматограммы. Т. Леви

8583. Титрование лекарственных препаратов и химических в неводных растворах. III. Определение натриевых солей карбоновых кислот в ледяной уксусной кислоте. IV. Определение пиридинкарбоновых кислот, их амидов и изоникотиноилгидразидов в ледяной уксусной кислоте. Касима (Titration of non-aqueous solutions of drugs and chemicals. III. The determination of sodium salts of carboxylic acids in glacial acetic acid. IV. Determination of pyridine-carboxylic acids, their amides, and isonicotinoylhydrazides in glacial acetic acid. Kashima Tetsu), 衛生試験所報告, Эйсай сикэнсё хококу., Bull. Natl. Hyg. Lab., 1954, 72, 145—150; 151—154 (япон.)

III. Na-соли муравьиной, уксусной, пропионовой, лимонной, бензойной и салициловой к-т растворяют в  $CH_3COOH$  (0,1н.) и потенциометрически титруют 0,1н. р-ром HCl в  $CH_3COOH$  с применением стеклянного и  $Hg_2Cl_2$ -электродов. Ошибка титрования 0,03—0,06%. Указанные соединения можно титровать также  $HClO_4$ , применяя в качестве индикаторов 0,5%  $CH_3COOH$ , р-ра кристаллического фиолетового, малахитовой зелени или метилового фиолетового. Указанные два метода неприменимы для определения л-амино-салициловой к-ты вследствие ее ацетилирования.

IV. Ошибки потенциометрич. титрования никотиновой и изоникотиновой к-т, никотинамида, изоникотинамида, изоникотиноилгидразида и пиридина р-ром  $HClO_4$  соответственно составляют 0,07; 0,07; 0,03; 0,03; 0,06 и 0,02%. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 7185.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 10, 7186. F. K. Anan  
8584. Определение органических кислот методом распределительной хроматографии на бумаге. Усманов Х. У., Якубов А. М., Тиллаев Р. С., УзССР фанлар. акад. докладлари, Докл. АН УзССР, 1956, № 5, 23—25 (рез. узб.)

Адсорбция органич. к-т бумагой при распределительной хроматографии на бумаге вызывает образование «комет» (к-ты движутся не узкой зоной, а кометобразно), что затрудняет идентификацию к-т. Добавление к подвижной фазе небольшого кол-ва легко летучих к-т ( $HCOOH$ ,  $CH_3COOH$ ) значительно снижает адсорбцию и уменьшает влияние кон-ции на скорость движения зон. Определением 46 органич. к-т ароматич. и алифатич. ряда восходящим хроматографированием (р-ритель — насыщ. водой *n*-бутиловый спирт, содержащий 5%  $HCOOH$ , проявитель 0,04%-ный спирт. р-р бромкрезола синего) показана возможность хроматографич. характеристики этих к-т и колич. анализа их смесей. Розоловая, пикриновая и пикрамниновая к-ты для качеств. обнаружения не требуют проявляющего индикатора, так как сами образуют пятна, окрашенные в различные цвета. М. Пасманик

8585. Высоочастотное титрование. XIII. Интерпретация кривых титрования дикарбоновых кислот при высоочастотном титровании в неводной среде. Масуи (高周波非水滴定に於けるジカルボン酸滴定曲線の解析. 高周波溶量分析. 第 13 報. 柳井雅一郎), 薬学雑誌, Якугаку дзасси, J. Pharm. Soc. Japan, 1955, 75, № 12, 1519—1525 (япон.; рез. англ.)

При титровании карбоновых к-т в неводн. р-рах в некоторых случаях получают кривые титрования N-образной формы, что объясняется характером р-рителя

или, точнее, величиной диэлектрич. постоянной (ДП) р-ра. Изучены системы  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} - \text{C}_6\text{H}_6$  и других смешанных р-рителей. Расстояние между карбоксильными группами в каждой к-те определяет ДП; при предельных значениях ДП получают кривую N-образной формы, что объясняется действием кулоновских сил между карбоксильными группами в р-рителе с низкой диэлектрич. постоянной. Сообщение XII см. РЖХим, 1956, 4095.

**8586.** Определение бензойной кислоты в алкидных смолах. Суонн, Адамс, Уэйл (Determination of benzoic acid in alkyd resins. Swan M. H., Adams M. L., Weil D. J.), *Analyt. Chem.*, 1956, 28, № 1, 72—73 (англ.).

Бензойную к-ту (I) в алкидных смолах определяют спектрофотометрически в УФ-области после отделения дикарбоновых и жирных к-т. Пробу смолы, содержащую 0,1 г I, растворяют в  $\text{C}_6\text{H}_6$ , добавляют 100 мл 0,5 н. р-ра КОН в абс.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; в отсутствие изопфталевой к-ты смесь нагревают 1 час с обратным холодильником; в присутствии изопфталевой к-ты  $\leq 4$  час. при 45° и затем 1 час с воздушным холодильником. Добавляют 150 мл безводн.  $\text{C}_6\text{H}_6$ , фильтруют; осадок солей дикарбоновых к-т сушат. Из фильтрата выпаривают р-рители, добавляют воду до 300 мл, нейтрализуют конц. HCl, добавляют избыток к-ты 5 мл и удаляют жирные к-ты экстракцией  $\text{CCl}_4$  ( $3 \times 50$  мл); органич. слой промывают водой и разбавляют водн. слой  $+$  промывные воды до 2 л. Отфильтровывают 200 мл р-ра (отбрасывают первые 50 мл), 100 мл нейтрализуют 2 н. КОН, добавляют 20 капель избытка, выпаривают досуха при 110° на масляной бане и сушат 15 мин. в термостате. Остаток растворяют в 25 мл воды, нейтрализуют 6 н. HCl, добавляют избыток конц. HCl (1 мл), р-р разбавляют до 100 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и спектрофотометрируют при 273 мμ и ширине щели 0,6 мм. Р-ром сравнения служит смесь 1 мл конц. HCl с 50 мл воды, разбавленная до 100 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Кол-во I (в %) вычисляют по ф-ле  $x = C_b \cdot 200 / p \cdot n$  (при 100-мг аликвотной порции), где  $p$  — навеска,  $n$  — содержание твердых в-в,  $C_b = (A/a) - (p \cdot n \cdot 0,0097)$ , где  $A$  — средняя оптич. плотность,  $a$  — уд. поглощение, измеренное для стандартного р-ра I. Средняя погрешность метода  $\sim 2,6\%$ .

Т. Леви

**8587.** Определение некоторых молекулярных соединений методом электрофореза на бумаге. Киносита, Морияма (濾紙微量電気泳動法による2,3の分子化合物の分析について. 木下彌兵, 衛森山繁隆), *名古屋市立大学薬学部紀要*, Nagoya Univ. Pharmac. Schol., 1955, № 3, 43—46 (япон.).

**8588.** Кулометрическое микротитрование L-аскорбиновой кислоты. Калиновский (Kulometryczne miareczkowanie kwasu L-askorbinowego. Kalinowski Kazimierz), *Roczn. chem.*, 1956, 30, № 1, 269—274 (польск.; рез. англ.).

Проводится микроопределение L-аскорбиновой к-ты (I), состоящее в титровании йодом, полученным предварительной электролитич. путем из р-ра KJ в йодном вольтметре. Напряжение тока в цепи генератора составляло 5 ма, а плотность тока на аноде 4 ма/см<sup>2</sup>. Избыток йода определяют в измерительном сосуде по отклонениям стрелки микроамперметра в индикаторной цепи. Произведены сравнительные определения избытка йода методом обратного титрования 0,001 н.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с установлением конца титрования при помощи системы поляризованных электродов. При определении содержания I  $\leq 1$  мг погрешность  $\leq 0,3\%$ . Р-ры I для определения растворяются в 5%-ной NaCl и 0,01 н. HCl. В статье приводятся схема аппаратуры и подробное ее описание.

J. Młodecka

**8589.** Фотометрическое определение оксипролина. Мида, Таппел (Colorimetric determination of hydroxyproline. Miyada D. S., Tappel A. L.), *Analyt. Chem.*, 1956, 28, № 5, 909—910 (англ.). Описанный ранее метод определения коллагена, основным компонентом которого является оксипролин (I) (Neuman R. E., Logan M. A., *J. Biol. Chem.*, 1950, 184, 299), модифицирован для получения более стабильной окраски. К 1 мл проб (или стандартного р-ра), содержащему 1—15 γ I добавляют 1 мл 0,01 M  $\text{CuSO}_4$ , 1 мл 2,0 н. NaOH и 1 мл 6%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Р-р встряхивают 5 мин. на трясушке и затем 5 мин. при 80°. При низком содержании I рекомендуется употреблять 0,05 M  $\text{CuSO}_4$ . После охлаждения добавляют при встряхивании 4 мл 1,5 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 мл 5%-ного р-ра *п*-диметиламинобензальдегида в пропаноле-1, р-р встряхивают 3 мин. и помещают на 30 мин. в водяную баню. Спектрофотометрируют при 560 мμ. В качестве р-ра сравнения употребляют смесь реактивов  $+$  1 мл воды. Закон Бера выполняется. Метод применим для определения I в коллагене, желатине, соединительной ткани. Средний коэфф. вариации 1,33.

Т. Леви

**8590.** Полярграфическое определение мономерного метилметакрилата в полимерах. Лакост, Розентал, Шмиттенгер (Polarographic determination of methyl methacrylate monomer in polymers. Lacoste René J., Rosenthal Isadore, Schmittenger Carl H.), *Analyt. Chem.*, 1956, 28, № 6, 983—985 (англ.).

Метод основан на восстановлении метилметакрилата (I) по месту α,β-двойной связи на фоне соли тетраалкиламмония. В интервале pH 6—10 процесс восстановления не зависит от pH; при низких значениях pH, когда акриловая к-та является недиссоциированной, волна  $\text{H}^+$  появляется до волны двойной связи (—2,0 в); при значениях pH, при которых акриловая к-та присутствует в форме аниона, волна двойной связи сдвигается в сторону потенциалов, при которых соли алкиламмония не оказывают влияния. Навеску полимера (II) 1 г растворяют в  $\text{C}_6\text{H}_6$  и разбавляют  $\text{C}_6\text{H}_6$  до 1 мл. В ячейку вводят раствор образца и другие компоненты в таких кол-вах, чтобы конечное соотношение между  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и водн. р-ром индифферентного электролита (к 1,0 M водн. р-ру гидрата окиси метилтри-(*н*-бутил)-аммония добавляют конц. HCl до pH 8) составляло 5 : 5 : 1. Конечная конц-ия I  $\sim 2,5 \cdot 10^{-3}$  M. 5 мин. пропускают  $\text{N}_2$  (при наличии мути соотношение между  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  увеличивают). Снимают полярграммы для образца, контрольного опыта и стандартного р-ра. Вносят поправку на результат контрольного опыта и вычисляют кол-во I на основе соотношения  $i_d/c$ , полученного для стандартного р-ра. При проведении опытов со стиролом (III) установлено, что метод применим для анализа сополимеров; первая волна ( $E_{1/2}$  около —2,06 в) обусловлена I, вторая ( $E_{1/2}$  около —2,42 в) представляет собой волну III.  $i_d/c$  для III не зависит от конц-ии и может быть измерено при —2,6 в,  $i_d/c$  для I — при —2,25 в. Недостатком метода является засорение конца капилляра II, необходимость промывания капилляров  $\text{C}_6\text{H}_6$  и частая их смена.

Т. Леви

**8591.** Полярграфическое определение гидразидов изоникотиновой кислоты. Цзао Цзинь-хун, Лу Юн-цюань, Тан Тэн-хань (异菸肼雷米封)的極譜分析法. 曹金, 湯騰漢, 湯騰漢), *藥學學報*, Ясуюэ сюэбао, *Acta pharm. sinica*, 1956, 4, № 2, 121—126 (кит.; рез. англ.).

Гидразид изоникотиновой к-ты в 0,1 н. HCl дает две четких волны с  $E_{1/2} = -0,490$  и  $-0,658$  в. Конц-ия гидразид изоникотиновой к-ты прямо пропорциональна



величинам диффузионных токов в пределах  $10^{-5}$ — $10^{-2}$  М.

**8592. Определение органических оснований с помощью гексанитродифениламина. Часть I. Основы метода. Кертес** (The determination of organic bases with hexanitrodiphenylamine. Part I. General study. Kertesz S.), *Analyt. chim. acta*, 1956, 15, № 1, 73—76 (англ.; рез. нем., франц.)

Метод основан на изменении желтой окраски молекулярной формы 2,2'-4,4'-6,6'-дифенилметана (I) (дипикриламины) в оранжевую или красную окраску ионизированной формы под действием органич. оснований. Определение ведут в среде диоксана или другой жидкости с низкой диэлектрич. постоянной ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ), применяемой также для растворения реактива. В реактивах с высокой диэлектрич. постоянной ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) реактив растворяется с красной окраской. При пользовании реактивом состава 2 мл I + 18 мл диоксана максимум поглощения сдвигается в присутствии органич. оснований на  $\sim 100$ —130 м $\mu$  за исключением анилина, для которого оно равно 32 м $\mu$ . Светопоглощение подчиняется закону Бера до концентрации 10 мг в 10 мл, в некоторых случаях этот предел ограничен 0,5 мг, в 5 случаях он  $> 10$  мг. Р-ция была проверена на 26 соединениях (амины алифатич. и ароматич. рядов, пиридин,  $\alpha$ - и  $\beta$ -пикколины).

**8593. Кондуктометрическое титрование органических оснований трехбромистым бором в неводных растворителях. Генри, Хейзел, МакНабб** (Conductometric titrations of organic bases with boron tribromide in aprotic solvents. Henry Malcolm C., Hazel J. F., McNabb Wallace M.), *Analyt. chim. acta*, 1956, 15, № 2, 187—192 (англ.; рез. нем., франц.)

Методом кондуктометрии титрования изучены р-ции между  $\text{BCl}_3$  и некоторыми органич. основаниями (пиридин, хинолин, изохинолин,  $\alpha$ -пикколины и 2-метил-5-этилпиридин) в неводн. р-рителях (хлористый тионил, нитробензол и хлористый тиофосфорил). Для титрования использована стандартного типа электролитич. ячейка емк. 40 мл и Pt-электроды. Во время титрования над реактивами пропускали струю  $\text{N}_2$ , предварительно высушенного пропускаям через снec. сушилку. Титруемый р-р  $\text{BCl}_3$  добавляли непосредственно в ячейку из бюретки, носик которой проходил через имеющуюся в крышке ячейки отверстие; измерения электропроводности проводились через каждые 5 мин. при постоянной т-ре  $250 \pm 0,05^\circ$ . Изученные реакции стехиометричны и могут быть использованы в аналитич. химии. Приведена интерпретация р-ций на основе электронной теории.

**8594. Кулометрическое определение органических оснований в ацетонитриле. Стрейли** (Coulometric determination of organic bases in acetonitrile. Streuli Carl A.), *Analyt. Chem.*, 1956, 28, № 1, 130—132 (англ.)

Опыты вели с прибором и системой установления конечной точки, описанными ранее (Cooke W. D. Coulometric methods, organic analysis, New York., Interscience, 1954, 2, 169—193). В качестве генерирующего анода употребляли электрод из Pt-сетки. Катод представлял собой спираль из Pt-провода; катодитом служил 1%-ный водн. р-р  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . В качестве индикаторной системы применяли стеклянный и  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -электроды. Образцы аминов растворяли в ацетонитриле, полученные р-ры разбавляли; индифферентный электролит готовили растворением 8 г  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в 1 л ацетонитрила; р-р фильтровали. В стакан вводили 100 мл 0,05 н. р-ра индифферентного электролита (содержащего  $\sim 0,3\%$  воды) и при перемешивании регистрировали индикаторный потенциал до достижения значения 300—350 мВ.

Не прекращая генерации  $\text{H}^+$ -иона, в стакан вводили 2,0 мл р-ра амина и измеряли ток, пока не была достигнута указанная величина индикаторного потенциала. При определении миллиграммовых кол-в пиридина, дифенилгуанидина, триэтиламина и бензиламина погрешность  $< 2\%$ . Описанный метод не применим для определения ароматич. аминов, подвергающихся частичному или полному окислению под действием  $\text{O}_2$ , образующегося в р-ре в процессе анодной генерации  $\text{H}^+$ -иона.

Т. Леви

**8595. Аналитический метод быстрого количественного определения метиланилина и метиланилина в смеси с диметиланилином. Анджелеску, Барбулеску** (Metoda analitică rapidă pentru dozarea metilanilinei singure și în prezența dimetilanilinei. Angelescu E., Barbulescu N.), *Comun. Acad. RPR*, 1956, 6, № 1, 57—62 (рум.; рез. рус., франц.)

Уточнен быстрый метод колич. определения метиланилина и метиланилина в смеси с диметиланилином, основанный на измерении повышения т-ры при ацетилировании метиланилина уксусным ангидридом. Определение выполняют в большой пробирке с боковой трубкой, снабженной мешалкой и термометром с делениями  $0,1^\circ$ . В находящейся в пробирке толуол вносят 10 мл 20%-ного р-ра уксусного ангидрида и после достижения теплового равновесия добавляют 1 мл р-ра амина. Отмечают достигнутую максим. т-ру и вычисляют подъем т-ры ( $t^\circ$ ); конц-ию амина находят по ф-ле:  $C\% = K_1 t + K_2 t^2$ . Прибор предварительно эталонируют по синтетич. смесям чистых аминов и устанавливают значения констант  $K_1$  и  $K_2$ .

В. Сазанова

**8596. Определение некоторых производных пиримидина. Судзуки, Исихара, Окуда** (ピリミジン類の分析. 鈴木 彦, 石原宏, 奥田光夫), *名古屋市立大薬學部紀要*, Нагоя-сирицу дайгаку якугаку-бю кнэ, *Bull. Nagoya Univ. Pharm. School.*, 1953, № 1, 22—24 (япон.)

**8597. Титриметрическое определение первичных и вторичных нитропарафинов. Джонс, Риддик** (Volumetric determination of primary and secondary nitroparaffins. Jones Lawrence R., Riddick John A.), *Analyt. Chem.*, 1956, 28, № 7, 1137—1138 (англ.)

Навеску нитрометана 0,6—0,7 г или высшего нитропарафина 1,2—1,4 г вносят в воду, разбавляют смесь до 250 мл и взбалтывают до растворения. 10 мл полученного р-ра помещают в колбу для определения йодных чисел с 25 мл реактива А ( $10 \pm 0,1$  г гранулированного  $\text{NaOH}$  растворяют в воде, охлаждают, добавляют 145 мл 5,25%-ного р-ра  $\text{NaClO}$  и разбавляют до 1 л). Одновременно проводят контрольный опыт с 10 мл воды и 25 мл реактива А. Пробу выдерживают 15 мин. при  $18$ — $20^\circ$ , затем охлаждают в лед. бане, добавляют по 15 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 20%-ного р-ра  $\text{KJ}$ , перемешивая после каждого добавления, на 10 мин. помещают в лед. баню и титруют 0,1 н. р-ром  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . При определении вторичных нитропарафинов поступают аналогичным образом, заменяя реактив А реактивом Б (вместо 10 г  $\text{NaOH}$  растворяют 80 г  $\text{NaOH}$ ). Расчет содержания нитросоединений (в %) ведут по ф-ле:  $x = 25 (B - T) \cdot N \cdot C / W \cdot V$ , где  $B$  — кол-во  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (в мл), израсходованного на титрование контрольной пробы,  $T$  — кол-во  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (в мл), израсходованного на титрование пробы,  $N$  — нормальность р-ра  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $C$  — эквивалентный вес,  $W$  — навеска (в г),  $V$  — аликвотная проба (в мл); эквивалентные веса семи испытанных нитропарафинов приведены в таблице. Метод применим для определения степени чистоты одного нитропарафина; для смеси он не применим ввиду разницы эквивалентных весов.

М. Пасманик

## 8598. Определение монобромуксусной кислоты.

Пфудль (Beiträge zum Nachweis von Monobromessigsäure. Pfdl. Hans, Z. Analyt. Chem., 1956, 151, № 3, 191—195 (нем.).

Для выделения монобромуксусной к-ты (I) 100 (200) мл фруктового сока подщелачивают NaOH и через 18 час. (после омыления сложных эфиров I) осаждают по Каррецу, разбавляют до 250—300 мл, фильтруют, подкисляют разб.  $H_2SO_4$  и взбалтывают эфиром ( $1 \times 150$  и  $2 \times 100$  мл). Объединенные эфирные вытяжки промывают несколькими мл воды и сушат безводн.  $Na_2SO_4$ . Эфир отгоняют, остаток растворяют в 0,5 мл спирта + 0,5 мл воды и употребляют для хроматографирования. Бумагу (Шлейхер-Шюль, 2043а или b) предварительно 1 час обрабатывают 1%-ным р-ром  $H_2C_2O_4$ , промывают, сушат при  $80^\circ$ , пропускают р-ритель, который применяется в дальнейшем, сушат при  $80^\circ$ . Исследуемый р-р наносят на линию старта на расстоянии 2—3 см от края бумаги таким образом, чтобы каждая капля содержала  $\leq 50$  γ в-ва (минимум 3 γ); диам. пятна  $< 1,2$  см. Сушат под ИК-лампой. Проявляют в стеклянной камере р-ром  $100$  мл  $C_2H_5OH + 7$  мл  $NH_4OH + 18$  мл  $H_2O$  (атмосферу камеры насыщают тем же р-ром) при  $18-20^\circ$ . Бумагу вынимают, когда р-р поднимется на 5 см ниже верхнего края, сушат 5 мин. при  $80^\circ$  и 30 мин. при  $150^\circ$  и опрыскивают 0,04%-ным р-ром бромфенолового синего в 95%-ном спирте с несколькими каплями 0,01н. NaOH. Сушат 5 мин. при  $80^\circ$ .  $R_f$  I = 0,55. Для обнаружения Br бумагу делают вертикальной чертой на 2 части и слева наносят каплю пробы, каплю I и каплю I+ другие органич. к-ты; справа наносят только каплю пробы и проявляют, как было указано выше. Опрыскивают только левую часть (предварительно отрезав правую). Затем снова складывают бумагу по разрезу, отрезают от правой части квадрат, в котором должна находиться I, омыляют 2 мл 1н. спирт. р-ра KOH, нагревая 30 мин. с обратным холодильником, сливают жидкость в Pt-тигель, выпаривают, остаток сжигают и открывают Br по методу Фелленберга. М. Пасманик

## 8599. Научение 2,4-дихлорфеноуксусной кислоты (2,4-D) методом капиллярного анализа. I. Определение 2,4-D методом капиллярного анализа. Фудзита

(毛管分析による2,4-Dの研究 第1報. 毛管分析による2,4-Dの定量. 藤田光, 農業及園藝, Nogé obei engai, Agric. and Hort., 1955, 30, № 6, 848—850 (япон.).

## 8600. Определение 2,4-D методом капиллярного анализа. Фудзита (毛管分析による2,4-Dの定量. 藤田光, 化學, Kagaku, 1955, 25, № 6, 310—311 (япон.).

8601. Полярографическое определение фенолфталеина в фармацевтических препаратах с применением ледяной уксусной кислоты как растворителя. Душинский, Грунтова (Polarografické stanovenie fenolfaleínu vo farmaceutických prípravkoch za použitia ľadovej kyseliny octovej ako rozpúšťadla. Dušínský G., Gruntová Z., Českosl. farm., 1956, 5, № 6, 340—343 (словац.; рез. русс., англ., нем.).

Фенолфталеин (I) полярографируют в 12,5%-ном р-ре  $CH_3COOH$  на фоне 0,75 M  $CH_3COONa$ . Высота волны  $E_{1/2} = -0,69$  в по отношению к насыщ. к. э.) пропорциональна конц-ии I в пределах  $1 \cdot 10^{-4} - 7,5 \cdot 10^{-4}$  M. Из таблеток I экстрагируют при нагревании лед.  $CH_3COOH$ , из вазелинового масла (эмульсий) и препаратов с шоколадом — лед.  $CH_3COOH$  и петр. эфир. Зависимость полярографич. восстановления I от конц-ии  $CH_3COOH$  указывает на восстановление только гидратной формы I. Н. Чудинова

## 8602. Определение 3-оксифенофана. Педерзини, Баракки (Determinazione dell'acido 3-idrossi-

2-fenil-cinconinico. Pederzini Franco, Baracchi Pier Paolo, Boll. chim. farm., 1956, 95, № 5, 194—197 (итал.; рез. англ.).

Предложен колориметрич. метод определения 3-оксифенофана и его Na-соли, основанный на появлении зеленой окраски при прибавлении спирт. р-ра  $FeCl_3$  к пиридиновому р-ру лекарств. Метод можно применять в анализе как чистых продуктов, так и фармацевтич. препаратов. Резюме авторов

## 8603. Хроматография на бумаге 1-нафтиламиносulfокислот. Манаба, Китахара, Хияма, Дэхара (α-ナフチルアミンモノスルホン酸類のベークロマトグラフィーについて. 眞鍋修, 北原新哉, 梅山八郎, 田原正孝, 工業化学雑誌, Koré kagaku dzasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 9, 675—677 (япон.).

Изучена хроматография на бумаге семи 1-нафтиламиносulfокислот, где  $x=2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ . Наилучшим проявителем является смесь  $C_2H_5OH = C_4H_9OH = H_2O$  (3 : 1 : 1). Величины  $R_f$  при  $x=2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$  соответственно  $0,464 \pm 0,003$ ;  $0,314 \pm 0,006$ ;  $0,254 \pm 0,003$ ;  $0,238 \pm 0,002$ ;  $0,291 \pm 0,006$ ;  $0,364 \pm 0,006$ ;  $0,491 \pm 0,002$ . Б. Брук

## 8604. Модифицированный микрометод спектрофотометрии в ультрафиолетовой области для определения аминокислот и пептидов в форме комплексов соединений с медью. Черкин, Волкович, Дани (Modified ultraviolet spectrophotometric micromethod for determination of amino acids and peptides as copper complexes. Cherkin Arthur, Wolkowitz Howard, Dunn Max S., Analyt. Chem., 1956, 28, № 5, 895—896 (англ.).

Метод определения аминокислот и пептидов (Spies J. R., J. Biol. Chem., 1952, 195, 65) упрощен и точность определения при малых пробах ( $< 1$  μ моля) повышена. К контрольному р-ру, чтобы компенсировать объем прибавленного к пробе р-ра  $CuCl_2$  (0,1 мл), прибавляют 0,1 мл воды; опыты ведут с аликвотными порциями одного и того же р-ра (все реактивы, за исключением  $CuCl_2$ ) при приготовлении контрольного р-ра и р-ра пробы; применяют центрифугирование (в течение 5—20 мин.) со скоростью 3000 об/мин. Для измерения оптич. плотности употребляют 1-см кюветы. В результате указанных изменений расхождения фотометрич. измерений снизились до 0,1—5%, среднее значение оптич. плотности (при 320 мμ) р-ра контрольного опыта снизилось с 0,086 до 0,034. Все исследованные в-ва, кроме тирозина и триптофана, подчиняются закону Бера. Т. Левн

## 8605. Цветная реакция соединений, содержащих азот. Реагент Эрлиха в толуоле и этиловом спирте. Мензие (General color reaction for nitrogen compounds. Ehrlich's reagent in toluene and ethyl alcohol. Menzie Calvin, Analyt. Chem., 1956, 28, № 8, 1321—1322 (англ.).

К образцу в несколько мг добавляют равное кол-во реагента Эрлиха ( $n$ -N-диметиламинобензалдегид) (I), 0,3 мл толуола и 0,02 мл конц.  $H_2SO_4$ . Через 1 мин. перемешивают и добавляют 1,0 мл спирта. При добавлении  $H_2SO_4$  к толуоловым суспензиям аминокислот образуется желтая окраска, изменяющаяся после добавления спирта. В случае гетероцикл. соединений необходим прогрев реакционной смеси или выпаривание с последующим растворением в воде. При этих условиях I реагирует с представителями всех классов азотсодержащих соединений. Последнее обстоятельство исключает использование I для идентификации класса соединений, однако распознавание отдельных соединений внутри одного класса вполне возможно. В. Шубко

8606. Обнаружение углеводов на бумажных хроматограммах. Вулфром, Миллер (Detection of carbohydrates on paper chromatograms. Wolf from M. L., Miller J. B.), *Analyt. Chem.* 1956, 28, № 6, 1037 (англ.).

Высушенную на воздухе хроматограмму опрыскивают 1%-ным р-ром  $\text{NaIO}_4$ , через 3—4 мин. — свежеприготовленным 1%-ным р-ром  $\text{KMnO}_4$ . Через 5 мин. участки с наибольшей конц-ией углевода окрашиваются в желтый, зеленый или коричневый цвет. Хроматограмму промывают водой (обнаруживаются пятна, ранее маскировавшиеся  $\text{KMnO}_4$ ), сушат на воздухе, опрыскивают реактивом на основе бензидина (1 г бензидина, 8 г  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ , 20 мл безводн.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 12 мл воды, 160 мл абс.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ); коричневые пятна превращаются в темно-синие; обнаруживаются незаметные ранее пятна. Метод применим для обнаружения 0,5 γ маннита, 2,4 γ глюкозы и 7,8 γ сахарозы. При нанесении указанных в-в на бумагу ватман № 1 получают овальные пятна размером  $5 \times 6$  мм. Фон после сушки становится белым, через ~1 неделю приобретает коричневый цвет. Рекомендуется выдерживать влажную хроматограмму в восстановительной атмосфере ( $\text{H}_2\text{S}$ ) для разрушения пятен  $\text{MnO}_2$ , которые образуются при неудовлетворительной промывке хроматограммы за счет окисления продуктов расщепления бумаги периодатом и т. д.

Т. Леви  
8607. Разделение трех моно-О-метил-D-глюкоз. Ленз, Холмберг (Separation of three mono-O-methyl-D-glucoses. Lenz Robert W., Holmberg C. V.), *Analyt. Chem.*, 1956, 28, № 1, 7—8 (англ.).

Описан хроматографич. метод разделения 2-О-метил-D-глюкозы, 3-О-метил-D-глюкозы и 6-О-метил-D-глюкоз; для опытов применяют бумагу ватман № 1 ( $150 \times 560$  мм) с вырезами на нижнем конце. Смеси сахаров наносят на расстоянии ~38 мм друг от друга и на расстоянии ~76 мм от края. Хроматографируют при 30° в нисходящем потоке; в качестве проявителя употребляют верхний слой смеси 2,4,6-коллиндин-этилацетат-вода (2 : 5 : 5). Р-ритель пропускают через бумагу в течение 65 час. (каждые 15 мин. бумагу вынимают из камеры и сушат на воздухе). Пятна сахаров обнаруживают опрыскиванием контрольной полосы 3%-ным р-ром хлоргидрата анизидина в бутаноле-1 и сушат 10 мин. при 100°. Для колич. определения сахаров соответствующие участки хроматограмм вырезают, вымывают, окисляют восстанавливающие сахара в вытекающем р-ре забуференным р-ром  $\text{J}_2$ , регенерируют перпорегировавший  $\text{J}_2$  и титруют его 0,1 н. р-ром  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (Hirst E. L. и др., *J. Chem. Soc.*, 1949, 928). Достигнуто колич. разделение трех указанных сахаров: пятно 2-О-метил-D-глюкозы имело розово-желтую окраску, пятно 3-О-метил-D-глюкозы — желтовато-коричневую, а 6-О-метил-D-глюкозы — коричневатую-желтую.

Т. Леви  
8608. Новый метод определения дезоксисахара в сердечных гликозидах. Декер (Une nouvelle méthode de dosage des glucosides cardiaques a desoxy sucre. Dequeker R.), *Bull. Soc. pharmacie Bordeaux*, 1955, 94, № spécial 24—28 (франц.).

Новый метод определения дезоксисахаров (Dequeker R., *Verhandeligen van Koninklijke Vlaamse Academie voor Geneeskunde van België*, 1953, 15, 335) сравнен с методом Келлера-Килиана. Новый метод имеет следующие преимущества: 1) он более чувствителен, 2) максим. интенсивность окраски достигается скорее (за 15 мин.) и окраска более устойчива, 3) р-ция выполняется проще и она более специфична. Погрешность метода составляет 2,6%; он применен для анализа фармацевтич. препаратов.

М. Шербачева  
8609. Быстрый способ определения пентозанов в древесине. Кюршнер Карл, Ж. прикл.

химии, 1956, 29, № 8, 1209—1223. Исправления: Указатель к Ж. прикл. химии, 1956, 29

При обработке пентозанов минер. к-тами получают пентозы, количественно дегидратирующиеся с образованием фурфурола, который может быть определен различными методами. Описывается метод определения пентозанов в еловых опилках и тростниковом сахаре, в котором осаждение фурфурола осуществляется с помощью 2,4-динитрофенилгидразина (I). Перегонную колбу емк. 100 мл с 100 мг абс. сухих опилок, 50 мл 12%-ной  $\text{HCl}$  и 3 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  соединяют при помощи Т-образной трубки с баллоном с  $\text{CO}_2$ , при помощи трубки с краном — с мерником с 100 мл 12%-ной  $\text{HCl}$ , установленным выше колбы на 20 см, и при помощи трубки с 3-ходовым краном — с приемником, содержащим внутри 10,0 мл I (4 г I в 1000 мл 12%-ной  $\text{HCl}$ ) и 3 г  $\text{NaCl}$ . Колбу нагревают на глицериновой бане при 150° в течение 45 мин., добавляя  $\text{HCl}$  из мерника со скоростью 2 мл/сек и пропуская  $\text{CO}_2$  со скоростью 5—10 пузырьков в 1 сек. Приемник с выпавшим оранжевым кристаллич. осадком помещают на 5 мин. в кипящую водяную баню и охлаждают в проточной воде; после 3 час. стояния осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр 3G4, промывают холодной дистилл.  $\text{H}_2\text{O}$  и взвешивают. Определение пентозанов по описанному методу продолжается 3 часа 45 мин. вместо 23 час. при осаждении фурфурола флороглюцином. Библ. 94 назв.

Б. Товбин

8610. Разделение и открытие цианида и его производных и определение мочевины методом хроматографии на бумаге. Милкс, Джейнс (Separation and detection of cyanamide and its derivatives and determination of urea by paper chromatography. Milk s J. E., Janes R. H.), *Analyt. Chem.*, 1956, 28, № 5, 846—849 (англ.).

Маточный р-р дигиданцида (I) (50 μл) наносят на площади диам. 1 см на линию старта листа бумаги ватман № 3 ( $150 \times 570$  мм); хроматограмму проявляют в нисходящем потоке смесью  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  (4 : 1 : 1), сушат в вентилируемом помещении и опрыскивают смесью нитропруссидов (II) с  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , аммиачным р-ром  $\text{AgNO}_3$ , р-ром *n*-диметиламинбензальдегида (III), дихлорхинонхлорида или  $\text{Na}$ -соли 1,2-нафтохинон-4-сульфоикислоты. Значения  $R_f$  (отношение подвижности данного вещества к  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ) для цианоурата К, бигуанида, меламина, карбоната гуанилмочевины, карбоната гуанидина,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , гуанилтиомочевины,  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ,  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  и I, соответственно равны: 0,19; 0,21; 0,22; 0,52; 0,22—0,55; 0,79; 0,80; 0,86; 1,00; 1,05; 1,50. Для разделения I,  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  и  $\text{SCN}^-$ , образовавших слившиеся пятно, применен органич. слой смеси метилэтилкетон-петр. эфир-вода (9 : 4 : 3); во избежание растекания р-рителя в этом случае употребляли бумагу ватман № 3 MM. Для определения  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  ~6 мг  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  в взвешенной аликвотной порции р-ра (0,3—0,4 г) наносили в виде 10 пятен на линию старта (бумага ватман № 3,  $330 \times 570$  мм); 3 контрольные полосы и опытные полосы проявляли 30 час. смесью  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  (4 : 1 : 1). После сушки контрольные полосы опрыскивают смесью II- $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  (смесь 10%-ного р-ра  $\text{NaOH}$ , 10%-ного р-ра  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$ ·2 $\text{H}_2\text{O}$  и 10%-ного р-ра  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , 1 : 1 : 1), разбавляют 3 объемами воды, через 20 мин. окраска реактива переходит в светло-желтую, вырезают участки на неопрысканных хроматограммах, соответствующие окрашенным в красный цвет участкам на контрольных хроматограммах, промывают ~22 мл воды, полученный р-р разбавляют до 25 мл, 10 мл полученного р-ра смешивают с 10 мл р-ра (РЖХим, 1955, 34779) и через 20 мин. фотометрируют при 420 мμ. Закон Бера выполняется; уд. погло-



щение при 420 мμ составляет 3,96. Полученные результаты соответствуют 95% от теории. Т. Леви

8611. Хроматография сульфата галегина на бумаге. Колоушек, Кутачек, Билек (Pápiová chromatografie síranu galeginu. Koloušek Jaroslav, Kutáček Milan, Bílek Jiří), Sbor. Českosl. akad. zeměd. věd. Rostl. výroba, 1955, 28, № 8, 649—652 (чеш.; рез. рус., англ.) См. РЖХим, 1956, 4232.

8612. Алкалоиды спорыньи. II. Сравнение среднего и кислого тартратов эрготамина, применяемых при производстве некоторых фармацевтических препаратов. Семонский М., Беран М. (Námelové alkaloidy. II. Srovnání normálního a kyselého vinanu ergotaminu vzhledem k jejich použití při výrobě některých farmaceutických přípravků. Semonský M., Beran M.), Československa farmacie, 1955, 4, № 2, 85—86 (чеш.; рез. рус., англ.)

Проведено сравнительное изучение нормального тартрата эрготамина, удовлетворяющего требованиям американской фармакопеи, нормального тартрата эрготамина, удовлетворяющего требованиям британской фармакопеи, аналитически чистого нормального тартрата эрготамина и аналитически чистого кислого тартрата эрготамина. Установлено, что наиболее пригодной для применения при производстве фармацевтич. препаратов является кислая соль основания алкалоида. Сообщение 1 см. РЖХим, 1955, 16642. Резюме авторов

8613. Выделение морфина из опия с помощью ионообменной смолы. Фотометрическое определение морфина. Мариани, Викари (Separazione della morfina dall'oppio per mezzo di resine a scambio di ioni e sua determinazione colorimetrica. Mariani A., Vicari C.), Rend. Ist. super. sanità, 1956, 19, № 2-3, 240—252 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

1 г опия в ступке растирают с 1 мл воды, добавляют 1 мл воды, 0,4 г  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , свободной от  $\text{CO}_2$ , и снова растирают, приливая постепенно 8 мл воды. Содержимое ступки переводят в пробирку центрифуги и центрифугируют, промывают ступку и пестик 7 мл воды, снова центрифугируют, осадок отфильтровывают, заливают новой порцией промытой воды (7 мл) и центрифугируют; промывку повторяют 5 раз. Объединенный р-р нейтрализуют 1н.  $\text{HCl}$  (2,6—2,7 мл) и разбавляют водой до 100 мл. 50 мл полученного р-ра пропускают через колонку с окисью алюминия (слоем 7 см), промывают водой до получения 100 мл элюата. 50 мл полученного р-ра пропускают через колонку с амберлитом IRC-50 Na (4 см) и амберлитом IR-4В·ОН (1 см). Фильтрат отбрасывают, а морфин из колонки элюируют 1М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до получения 250 мл элюата. К 10 мл полученного р-ра добавляют 1 мл 1н.  $\text{HCl}$ , 1 мл 10%-ной йодной к-ты и через 1 мин. доводят до 50 мл насыщ. р-ром  $\text{NaHCO}_3$ . Через 2 мин. добавляют 3 капли р-ра  $\text{FeCl}_3$  (1 : 500), взбалтывают и через час фотометрируют при 520 мμ, одновременно определяя окраску контрольной пробы (без добавления йодной к-ты). М. Пасманик

8614. Разделение агликонов алкалоидов паслёна (*Solanum*) методом хроматографии на бумаге. Тузон (Papierchromatographische Trennung der Solanum-Alkaloidaglykone. Tuzson Jolán), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 9, 198 (нем.)

Большинство агликонов алкалоидов разделяют на бумаге, импрегнированной смесью формамида с ацетоном с отношением компонентов 3 : 7 или 4 : 6. В качестве подвижного р-рента (ПР) применяют смеси  $\text{C}_6\text{H}_6$  с  $\text{CHCl}_3$  (1 : 2 или 3 : 5) или толуола с  $\text{CHCl}_3$  (1 : 6), насыщ. формамидом. Хроматографирование на

полоске бумаги Шлейхер-Шюльц 2043 в длиной 43 см и шириной 8 см при 15—17° с применением метода нисходящей хроматографии длится 2 1/2—3 часа. Кончик полоски длиной 10 см суживают до 3,5 см. Хроматограмму выдерживают 20 мин. на воздухе, сушат 2 часа при 110°, проявляют 25%-ным р-ром  $\text{SbCl}_3$  в  $\text{CHCl}_3$  и высушивают 1/2 часа при комнатной т-ре и 3 мин. при 75°. Пятна соласодина ( $R_f=0,75$ ), соланидина ( $R_f=0,56$ ), соласодина ( $R_f=0,98$ ) и соланидина ( $R_f=0,98$ ) при дневном свете окрашены в темно-красный цвет; при освещении ртутной лампой они флуоресцируют. Томатидин ( $R_f=0,85$ ) и соладулдин ( $R_f=0,76$ ) лучше всего обнаруживаются по бледно-розовой флуоресценции в УФ-лучах. Соласодин и соланидин разделяют с помощью смеси циклогексана, *n*-бутанола, лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и воды (40 : 2 : 20 : 10). Нижним слоем после установления равновесия в течение 24 час. при 15—17° импрегнируют бумагу; верхний органич. слой используют в качестве ПР. В этих условиях величина  $R_f$  соланидина и соласодина соответственно равна 0,18 и 0,25. Соланидин и демисидин разделяют с применением смеси толуола, лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , *n*-бутанола и воды (30 : 5 : 0,5 : 10). Оба эти в-ва реагируют с парами йода; с хлороформным р-ром  $\text{SbCl}_3$  взаимодействует только соланидин. Н. Полянский

8615. Комплексометрическое титрование в фармацевтическом анализе. XV. Селективное определение хлористоводородного хинина. Будешинский, Ваничкова (Komplexometrické titrace ve farmaceutické analýze. XV. Selektivní stanovení chloridu chinin. Buděšinský Břetislav, Vaničková Eliška), Českosl. farmacie, 1956, 5, № 5, 277—279 (чеш.; рез. рус., англ., нем.)

Определение хлористоводородного хинина (I) основано на его осаждении из р-ра в смеси ацетон (II)-бензол (III) свежеприготовленным р-ром  $\text{CaCl}_2$ , растворении отфильтрованного осадка в воде и титровании комплексом III(IV). 10—30 мг пробы растворяют в 3 мл II и добавляют 3 мл III (или толуола) и 2 мл 0,05 М р-ра  $\text{CuCl}_2$  в II. Выпавший осадок фильтруют через тигель А 3, промывают трижды смесью II-III (1 : 1) и растворяют в ~50 мл кипящей воды. Р-р охлаждают, добавляют 6 капель 25%-ного аммиака и мурексида и титруют 0,01 М р-ром IV до красно-фиолетового окрашивания. Полученный осадок состава  $(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2) \cdot \text{CuCl}_2 \cdot x\text{CH}_3\text{COCH}_3$  термостойкий при нагревании в вакууме при 61° связанный II и плавится при 156°. Определение I проводят указанным способом в смесях с хлористоводородными динхонином, эфедрином и папаверином, сульфатом хинидина, ацетилсалициловой к-той, фенацетином, кофеном и фосфатом кодеина. При наличии аскорбиновой к-ты ее отфильтровывают в виде осадка, не растворимого в смеси II и III. Сообщение XIV см. РЖХим, 1957, 1298.

Н. Турквич

8616. Хроматографическое разделение наркотина и папаверина на бумаге. Хейсгерман (Zur papierchromatographischen Trennung von Narkotin und Papaverin. Häussermann Helmut), Arch. Pharmazie, 1956, 289/61, № 6, 303—308 (нем.)

Путем применения в качестве проявителей при хроматографич. разделении алкалоидов опия солинокислого р-ра сульфата аммония (250 г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 250$  мл 2 н.  $\text{HCl}$  разбавляют до 1 л) удается разделить все компоненты, в том числе и трудно разделяемые наркотин и папаверин, при проведении процесса как в нисходящем, так и в восходящем потоках.

В. Л. Анохин

8617. Полярнографическое определение мирицирина. Судзуки, Ито (ポーラログラフによるミリチ

リンの定量について. 鈴木達雄, 伊藤昌英), 日本化学雑誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 11, 1230—1231 (япон.)  
Высота волны миридитрина, растворенного в буферном р-ре с рН 10,8, пропорциональна конц-ии в области 0,2—2,0·10<sup>-3</sup>.

Chem. Abstrs, 1955, 49, 15, 10130. К. Yamasaki 8618. Разделение ацетилированных неомисинов В и С методом хроматографии на бумаге. Бань, Датчер (Separation of acetylated neomycins B and C by paper chromatography. Pan S. C., Dutcher James D.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 5, 836—838 (англ.)

Метод основан на разделении методом хроматографии на бумаге нейтр. N-ацетильных производных неомисинов В (I) и С (II), на их превращении в N-хлорпроизводные при опрыскивании р-ром NaClO (смесь 5,25%-ного р-ра NaClO с водой, 1 : 20) и обнаружении путем опрыскивания смесью 10%-ного р-ра крахмала с 1%-ным р-ром KI (1 : 1). Ацетилированные I и II обнаруживаются в виде темно-синих пятен на бесцветном фоне. Для проявления хроматограмм (в нисходящем потоке) рекомендуется пользоваться свежеприготовленной смесью C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH-пиридин-вода (60 : 40 : 30) и хроматографировать в течение ~16 час. R<sub>f</sub> ацетилированного I составляет 0,29, II 0,19. Ацетилирование следует вести в забуференном р-ре: к 1 мл р-ра, содержащего 1—2 мг/мл I+II, добавляя 0,2 мл 4,5M CH<sub>3</sub>COONa или 0,1 мл 3M K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Затем по каплям при встряхивании вводят 0,1 мл (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O. Полученный р-р наносят на бумагу и проявляют. Из образующихся сред применяют для удаления фильтрованием через амберлит IRC-50. Полуколич. определение I и II основано на прямой пропорциональности между площадью пятен и логарифмом кол-ва испытуемого в-ва в интервале 3—50 γ. Необходимы параллельные опыты с образцами чистого I и II. Погрешность определения II, присутствующего, как правило, в меньшем кол-ве, составляет ±30%. Т. Левин

8619. Новая цветная реакция на антипирин. Яворский Н. П., Аптеч. дело, 1956, 5, № 4, 40—41  
Для идентификации антипирина к 1—2 мг испытуемого в-ва в пробирке прибавляют 0,5 мл 5%-ного спирт. р-ра ксантгидрола и слегка нагревают до растворения, добавляя 1—2 капли HCl, нагревают до кипения, при этом появляется устойчивое фиолетово-красное окрашивание. Аналогичное окрашивание появляется, если вместо HCl прибавить 1—2 капли H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, 25%-ной фосфорной к-ты или 1 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH. Метод позволяет обнаружить 35 γ антипирина и 1 мл р-ра. Не мешают пирамидол, фенацетин, аспирин, кофеин, люминал, кодеин. При откаты антипирина в смесях для подкисления применяют конц. HCl.

Б. Товбин

8620. Фотометрическое определение хлорамфеникола. Фриман (The colorimetric determination of chloramphenicol. Freeman F. M.), Analyst, 1956, 81, № 962, 299—301 (англ.)

При взаимодействии группы NO<sub>2</sub> хлорамфеникола (I) со смесью демитилформамид (II)-ацетон (III) в присутствии гидрата окиси тетраэтиламмония (IV) появляется красная окраска, пригодная для фотометрич. определения I. К 10 мл II добавляют 0,2 мл 0,1%-ного р-ра III в II и 0,1 мл 25%-ного водн. р-ра IV. Перемешивают и вводят аликвотную порцию р-ра I и II (0,1—0,15 мг I) (рекомендуется соблюдать указанную последовательность при прибавлении реактивов), встряхивают и через 10 мин. фотометрируют в 1-см кювете при 520 мμ, употребляя в качестве р-ра сравнения смесь реактивов. Метод применим для определения III; конц-ия I должна быть постоянной. Окраска устойчива

несколько часов. В указанном интервале конц-ий I калибровочная кривая прямолинейна. Т. Левин 8621. Анализ ароматической фракции газовой примой гонки методом масс-спектрокопии. Хастингс Джонсон, Ламкин (Analysis of the aromatic fraction of virgin gas oils by mass spectrometer. Hastings S. H., Johnson B. H., Lumpkin H. E.) Analyt. Chem. 1956, 28, № 8, 1243—1247 (англ.)

Смесь 5 г исследуемого газойля и 10 мл бензина разделялись на колонке из силикагеля (28—200 меш). Предельные углеводороды (52,4%) выделялись вымыванием изоктаном. Для элюирования ароматич. соединений применялась смесь из 10% бензола и 90% изоктана (ароматич. фракция А, 30,6%). Дальнейшее элюирование производится одним бензолом (ароматич. фракция В, 14,3%). Остаток (2,7%) вымывается этиловым спиртом. Фракции А и В разделялись отдельно на колонке из алюмогеля. Элюирование производилось серией р-ров, начиная от изоктана и кончая смесью бензола и изоктана. В каждой фракции определялись УФ- и масс-спектры и общее содержание S. Приведены 144 калибровочных коэфф., характерных для определения различных в-в методом масс-спектрокопии. Установлено наличие следующих в-в: предельные углеводороды, бензол, нафта- и диенафтабензол, нафталин, тринафтабензол, аценафтен, аценафталин, фенантрен, пирен, хризен, бензтиофен, дибензтиофен, нафтабензтиофен и сульфиды. Общее содержание S, определенное также по образованию йодного комплекса, близко к найденному масс-спектрокопич. методом. Д. Васкевич

8622. О применении смеси бензол-уксусная кислота-вода для вымывания при разделении фенолформальдегидных конденсатов методом хроматографии на бумаге. Пер (A note on the use of benzene-acetic acid—water as an eluent in the separation of phenol-formaldehyde condensates by paper chromatography. Peet H. G.), Recueil trav. chim., 1955, 74, № 6, 793—794 (англ.)

Автор заявляет свой приоритет в применении смеси бензол-уксусная к-та-вода в качестве элюата при хроматографич. анализе продуктов конденсации фенола с формальдегидом. Для 2-мерной хроматографии на бумаге промежуточных продуктов конденсации новолаковых смол рекомендуется применять сначала водн. р-р CO<sub>2</sub>, разделяющий компоненты по величине их мол. веса, а затем, в поперечном направлении, смесь бензол-уксусная к-та-вода (20 : 8 : 2). В этом случае значения R<sub>f</sub> увеличиваются с числом OH-групп в молекуле.

В. Анохин

8623. Метод определения триацетина в порошке на основе нитроцеллюлозы и нитроглицерина с использованием хроматографии и кислотного гидролиза. Уотс, Сталкан (Chromatographic—acid hydrolysis method for determination of triacetin in double-base powder. Watts James O., Stalcup Harry), Analyst. Chem., 1956, 28, № 6, 975—978 (англ.)

Метод основан на хроматографич. разделении экстрагированных продуктов, гидролизе в стандартной к-те и оттитровывании выделившейся CH<sub>3</sub>COOH. 2 г пороха (I) экстрагируют в аппарате Сокслета 50 мл хлористого метилена (II), полученный р-р (30 мл) хроматографируют на колонке кремневая к-та — целит (2 : 1), проявляют II (~170 мл) и вымывают эфиром (~150 мл). Р-ритель выпаривают в вакууме, к полученному остатку прибавляют 25 мл ~0,1 н. HCl и нагревают с обратным холодильником 75 мин. Затем холодильник ополаскивают водой и сумму HCl + CH<sub>3</sub>COOH титруют 0,1 н. р-ром NaOH по фенолфталеину. Параллельно проводят контрольный опыт. Кол-во триацетина (III) (в %) вы-

числяют по ф-ле  $x = (A - B) \cdot N \cdot 0,073 \cdot 100 / W$ , где  $A$  — кол-во 0,1 н. NaOH, израсходованное для титрования образца (в мл),  $B$  — то же для контрольного опыта (в мл),  $N$  — нормальность HCl,  $W$  — навеска I (в г), 0,073 — кол-во III (в г), эквивалентное 1 мл 1 н. щелочи. Наличие диоктилфталата не мешает; 2-нитродифенилами маскирует конечную точку титрования щелочью. Для введения поправки на присутствующий динитроглицерин 2 г I экстрагируют 3 часа II, экстракт хроматографируют, колонку промывают, как описано выше, и вытекающий р-р выпаривают. В остатке определяют нитраты методом с  $Fe^{2+}$  и  $TiCl_3$  (Becker W. W., Industr. and Engng. Chem. 1933, 5, 152). Кол-во III (в %) вычисляют по ф-ле:  $x = (A - B) \cdot N \cdot 0,021 \cdot 1,154 \cdot 100 / W$ , где  $A$  — кол-во  $TiCl_3$ , требующегося для титрования образца (в мл),  $B$  — то же для титрования  $Fe^{2+}$  при контрольном опыте,  $N$  — нормальность р-ра  $TiCl_3$ ,  $W$  — навеска I (в г), 0,021 — кол-во  $HNO_3$  (в г), эквивалентное 1 мл 1 н.  $TiCl_3$ , 1,154 — фактор пересчета  $HNO_3$  на III. Т. Леви

**8624. Анализ битуминозного угля и других углистых материалов методом спектроскопии в инфракрасной области.** Фридел, Кейзер (Infrared analysis of bituminous coals and other carbonaceous materials. Friedel R. A., Queiser J. A., Analyt. Chem. 1956, 28, № 1, 22—30 (англ.).

Изучены спектры поглощения в ИК-области различных образцов битуминозного угля; анализируемый материал смешивали с минер. маслом или спрессовывали в таблетки с KBr. Спектр поглощения антракислона (полученного из высоколетучего битуминозного угля) указывает на присутствие большого числа нафтеновых, гидроароматич. и (или) гетероциклич. групп  $CH_2$ . Ароматич. ядра относятся к типу бензойных, отмечено наличие кислородных связей. Кол-во ароматич. групп  $CH$  невелико по сравнению с числом нафтеновых групп  $CH$ , что указывает на наличие большого числа заместителей в ароматич. циклах. Отмечено при изучении угля наличие полос поглощения при 9,67; 10,0; 10,7 и 11,0  $\mu$ , отсутствующих в спектре поглощения антракислона, указывает на присутствие минералов типа каолинита; аналогичные полосы поглощения присутствуют в спектре поглощения полуантрацита. Спектры поглощения битуминозных антракислов, угля, полученного из углеводородов (сахарозы и целлюлозы), асфальтена, полученного при гидроировании угля, асфальта и гильсонита указывают на колич., но не качеств. изменения присутствующих в них хим. структур. Отмечено, что вакуумная дистилляция вызывает существенные изменения хим. структур. С повышением  $t$ -ры наблюдаемые полосы поглощения сдвигаются в сторону более длинных волн. Т. Леви

**8625. Комплексы лупулона и изогумулона. Верзеле** (The lupulone and isohumulone complex. Verzele M.), Nature, 1956, 177, № 4500, 183 (англ.).

Методом хроматографии на колонке силикагеля подтверждено присутствие в хмеле четвертого лупулона, который предложено называть «предлупулоном». Хроматографич. разделение лупулоновой фракции хмеля на 4 компонента осуществлено описанным ранее способом (РЖХим, 1956, 10173). Повторной кристаллизацией (~5 раз из петр. эф. и 5 раз из смеси  $CH_3OH-H_2O$ ) выделен чистый солупулон (т. пл. 94—96°). При хроматографии этого соединения получена одна полоса, соответствующая полосе солупулона при разделении «комплекса лупулона». Хроматографич. методом доказано присутствие изопрегумулона в экстракте пива, полученном экстракцией подкисленного (1 н.  $H_2SO_4$ ) пива 2,5-кратным объемом изоктана с последующим выпариванием р-рителя в вакууме. Отмечено перекрывание хроматографич. полос.

Т. Леви

**8626. Определение примесей в очищенном карбазоле.** О мори (精製カルバゾール中の不純物検索について. 大森英三), 日本化学雑誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 1, 155—159 (япон.).

**8627. Определение поверхностноактивных веществ по йодокрамальной окраске.** Такаяма, Канаки (ヨウ素デンプン粉呈色を利用する非イオン界面活性剤の定量法. 高山雄二, 金木尚子), 工業化学雑誌, Kōgō Kagaku dзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 6, 661—663 (япон.).

**8628. Определение солинокислых тетрациклина и хлортетрациклина в солинокислом тетрациклине.** Вулфорд, Киккарелли (The assay for tetracycline HCl and chlortetracycline HCl in tetracycline HCl. Woolford Mason H., Jr., Chickarelli Fortunato S.), J. Amer. Pharm. Assoc. Scient. Ed., 1956, 45, № 6, 400—401 (англ.).

Метод основан на последовательном измерении светопоглощения кислотных и щел. р-ров, содержащих тетрациклин HCl (ахромидин) (I) и хлортетрациклин HCl (ауреомицин) (II): I устойчив в щел. р-ре, II легко разрушается. Для определения I и II 100 мг I помещают в колбу емк. 1 л, приливают 100 мл  $H_2O$ , встряхивают до растворения и доводят объем до метки (р-р А); переносят 15 мл полученного р-ра в колбу емк. 100 мл, прибавляют 70 мл  $H_2O$  и точно 5 мл 5 н. NaOH, разбавляют до метки  $H_2O$  и измеряют светопоглощение при 380 мμ спустя точно 6 мин. после добавления NaOH (нулевой р-р —  $H_2O$ ). Вторую порцию р-ра А (15 мл) помещают в колбу емк. 100 мл, приливают 70 мл  $H_2O$  + точно 10 мл 1 н. HCl, доводят объем до метки  $H_2O$  и измеряют светопоглощение при 355 мμ спустя 6 мин. после добавления HCl (нулевой р-р —  $H_2O$ ). Вычисляют процент I и II, определив предварительно светопоглощение стандартных р-ров I и II в 0,1 н. HCl при 355 мμ и р-ра I в 0,25 н. NaOH при 380 мμ.

А. Зозуля

**8629. Спектрофотометрическое определение уксуснокислой фенилртути.** Элдридж, Сунт (Spectrophotometric determination of phenylmercuric acetate. Eldridge Aaron, Sweet Thomas R.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 8, 1268—1271 (англ.).

Навеску образца, содержащую 0,01—0,1 г  $C_6H_5HgCOOCH_3$ , растворяют в ~50 мл горячей воды, охлаждают и переносят в мерную колбу емк. 100 мл. Прибавляют 2 мл 60%-ной  $HClO_4$  и разбавляют водой до метки. Измеряют светопоглощение р-ра при 256 или 262 мμ на спектрофотометре Бекмана (модель DU), применяя в качестве нулевого р-ра р-р, содержащий 2 мл  $HClO_4$  в 100 мл р-ра. Определению мешают  $Cl^-$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $(C_6H_5)_2Hg$ ,  $C_6H_5HgCl$ , N-этилмеркури-*n*-толуолсульфонилид, 2-хлор-4-гидроксимеркурифенол. Погрешность метода 1%, результаты согласуются с результатами, полученными йодометрич. методом в пределах 1%, и являются более точными, чем результаты роданидного метода.

Ф. Линкова

**8630. Поведение солей тетрафенилборной кислоты в растворах безводной уксусной кислоты.** Пеллерен (Comportement des sels de l'acide tétraphénylborique en solution dans l'acide acétique anhydre. Pellerin F.), Ann. pharm. franç., 1956, 14, № 3, 193—196 (франц.).

Исследованием изменения электропроводности р-ра тетрафенилборнокислого Na в безводн.  $CH_3COOH$  показано, что в течение 3 час. он полностью разлагается до фенилборнокислого Na. На этом основании сделано 2 вывода: катион соли необходимо определять немедленно после растворения по метиловому фиолетовому; определение же кислотности методами электротитрования (потенциометрич., кондуктометрич. и т. д.)



будет правильным только при полном разложении аниона тетрафенилборной к-ты, т. е. может быть осуществлено не ранее чем через 3 часа после растворения (при комнатной т-ре). М. Пасманик

8631. Фотометрическое определение декаборана при помощи N, N-диэтилникотинамида. Хилл, Гипсон, Хикок (Colorimetric determination of decaborane using N, N-diethylnicotinamide. Hill David L., Gipson Edward I., Heacock James F.), *Analyt. Chem.*, 1956, 28, № 1, 133—134 (англ.)

При взаимодействии декаборана (I) с N, N-диэтилникотинамидом (II) образуется растворимый, окрашенный в оранжево-красный цвет продукт присоединения ( $\lambda$  макс.) 430—500 мμ. Методом спектрометрии в ИК-области показано, что образование продукта присоединения происходит по месту связей В—Н...В в молекуле I. 5 мл. 25%-ного водн. р-ра II добавляют

к 0,5 мл анализируемого р-ра, содержащего I. При 18—20° максим. интенсивность окраски достигается через 90 мин. Спектрофотометрируют при 435 мμ. Закон Бера выполняется при конц-ии I 20—240 γ/мл. Присутствие  $H_2BO_3$ , В-содержащих солей, р-ров протеинов, диборана и пентаборана не мешает. Описанный метод применим для определения I в водн. р-рах и в р-рах в циклогексане. Т. Леви

См. также: Хроматография 7189; 2253—2255Бх, 2257Бх, 3048Бх. Технич. анализ 8857, 9371, 10144, 10248, 10249, 10251, 10254, 10289—10291, 10347, 10361, 10381, 10518, 10519; 2276Бх, 2280Бх. Др. вопр. 7530, 7656, 9790; 2234Бх, 2250—2252Бх, 2259—2275Бх, 2277Бх, 2278Бх, 2281—2285Бх, 2287Бх, 2289Бх, 2290Бх, 2588Бх

## ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор А. И. Саразов

8632. Карточка для лабораторных химикатов. Мак-Юэн (A card index system for laboratory chemicals. Mc Ewen J. E.), *Lab. Practice*, 1955, 4, № 10, 428 (англ.)

Предложен упрощенный способ учета.

Н. Москвитин

8633. Антивибрационный стол для полумикровесов. Гейдж, Салливан (Antivibration table for a semimicro balance. Gage D. G., Sullivan Patrick), *Analyt. Chem.*, 1956, 28, № 5, 922—923 (англ.)

Стол представляет собой сварную раму, укрепленную на стойке из уголкового железа, снабженную установочными винтами. На раму, к которой предварительно приклеиваются войлочные прокладки толщиной 1,3 см, укладывается гранитная плита весом 65 кг. Такой стол позволяет производить взвешивание на аналитич. весах в здании, в котором используется тяжелое машинное оборудование.

Н. Москвитин  
8634. Столик, пригодный для установки микрохимических весов. Стейермарк, Ингалс, Уилкенфельдт (Table suitable for mounting a microchemical balance. Steyermark A I., Ingalls E. D., Wilkenfeldt J. W.), *Analyt. Chem.*, 1956, 28, № 4, part 1, 517—520 (англ.)

Описание конструкции подставки для установки микровесов в помещениях с возможными вибрационными помехами. 10 микровесов, смонтированных на такой подставке, имели точность от 1,1 до 2,6 γ.

Н. Полянский

8635. Пути автоматизации аналитических и микроаналитических весов. Щедровицкий С. С., *Измерит. техника*, 1956, № 2, 78—83

Рассмотрены конструкции современных аналитич. и микроаналитич. весов с точки зрения средств и методов механизации и автоматизации процесса взвешивания. К числу механич. средств механизации и автоматизации относятся: увеличение диапазона прямого отсчета по шкале, применение успокоителей колебаний и механизация наложения гирь. Применение в весах электрич. и электронных элементов позволяет определить непрерывную функциональную зависимость веса от времени, т-ры и других параметров, характеризующих изучаемое явление. Даны описания некоторых образцов весов.

Н. Москвитин

8636. Автоматическая лаборатория. Джонс (An

automatic laboratory. Jones M. H.), *Industr. Rev. Africa and «Atomic and Energy»*, 1956, 7, № 10, 95—96, 98 (англ.)

Кратко описана автоматизированная хим. лаборатория для выполнения стандартных операций в исследовательской и контрольной практике.

А. Бабад-Захрияни

8637. Защитные покрытия лабораторной мебели эпокси-смолами. По (Epoxy coating safeguards laboratory furniture. Poe William A.), *Metal Progr.*, 1956, 69, № 2, 62—65 (англ.)

8638. Серийный выпуск газоаналитических приборов. Кудачков Н., *Холодильн. техника*, 1956, № 2, 23—24; *Вестн. машиностроения*, 1956, № 6, 80—81 см. след. реф.

8639. Новые газоаналитические приборы. Кудачков Н. А., *Завод. лаборатория*, 1956, 22, № 6, 756—757

Приведены краткие технич. характеристики газоаналитич. приборов для анализа воздуха в рабочем помещении: универсальный газоанализатор УГ-1, газоанализатор бензиновых паров ГВ-3, кондуктометрия, установка КУ-1.

Н. Москвитин

8640. Фактор применения при конструировании приборов. Лефкович (The application factor in instrument design. Lefkowitz Irving), *ISA Journal*, 1955, 2, № 5, 165—166 (англ.)

Обсуждается значение факторов воспроизводимости и точности в зависимости от области применения прибора. На примере системы для измерения скорости потока показан метод математич. расчета влияния рабочих условий на статич. характеристику измерительного устройства. Метод может быть применен к любым переменным, воздействию которых можно выразить аналитически.

Л. Абрамович

8641. Наблюдение ядерного квадрупольного резонанса при помощи болометра. Робинсон (Bolometer detection of nuclear quadrupole resonance. Robinson Hugh G.), *Rev. Scient. Instrum.*, 1956, 27, № 3, 163—164 (англ.)

Исследована возможность получения сигналов ядерного квадрупольного резонанса при помощи болометра. ВЧ-напряжение от лампового генератора, частота которого модулировалась при помощи вибрирующего конденсатора, подавалось на контур, содержа-

щий образец. Нагрузкой контура служил болометр, напряжение которого после усиления наблюдалось при помощи осциллографа. Приведена осциллограмма сигналов квадрупольного резонанса  $\text{Cl}$  на частоте 30 Мгц. На осциллограмме заметны паразитные наводки, получающиеся при применении вибрирующего конденсатора. Указывается, что применением зееман-модуляции и обычного метода записи сигналов эти наводки могут быть устранены. Н. Померанцев

**8642. Спектральные исследования в области длин волн около 1 м.м. I. Конструкция спектрометра и его основные спектры.** Генцель, Эрхардт (Spektraluntersuchungen im Gebiet um 1 mm Wellenlänge. I. Konstruktion des Spektrometers und dessen Grundspektren. Genzel Ludwig, Eckhardt Wilfried), Z. Phys., 1954, 139, № 5, 578—591 (нем.)

В качестве источника света описанного спектрометра используется лампа высокого давления. Диспергирование света осуществляется монохроматором с решеткой типа эшелетт. Конструкция прибора позволяет получать линейную развертку исследуемого спектра. Коротковолновое излучение высоких порядков устраняется фильтрами, в области 125—350  $\mu$  фильтром из плавленого кварца, в области 250—700  $\mu$  полиуретом, в области 350—950  $\mu$  и 500—1400  $\mu$  поливинилхлоридом; толщина фильтров 1—2 м.м. Регистрация излучения производится болометром с окошками из кристаллич. кварца. Модуляция излучения с частотой 12,5 гц и усиление сигнала резонансным усилителем позволяют полностью исключить шумы источника света, радиоламп усилителя и болометра. Работа прибора иллюстрируется на ряде спектров поглощения водяных паров атмосферы в области 100—1400  $\mu$ . Приведена таблица линий  $\text{H}_2\text{O}$  в области длин волн <100  $\mu$ , рассчитанных из схемы термов вплоть до перехода с  $l=11$ . Проводится сравнение с табличными данными полос поглощения  $\text{H}_2\text{O}$ , определяемых из спектров с точностью  $\pm 3\%$ . В. Лыгин

**8643. Переделка спектрофотометра Бекман DU для непосредственной регистрации.** Кан (Adaptation of Beckman DU spectrophotometer to direct recording. Cahn Lee), Analyt. Chem., 1956, 28, № 1, 141—142 (англ.)

Описано приспособление, позволяющее использовать УФ-спектрофотометр Бекмана в качестве однолучевого регистрирующего прибора. Приспособление состоит из усилителя постоянного тока, работающего на самописец, и механизма для автоматич. вращения барабана длин волн. В качестве последнего применен механизм от регистрирующего спектрофотометра Бекман DU. М. Бузанин

**8644. Теория эшелета. I. Хатчер, Рорбо** (Theory of the echelette grating. I. Hatcher Robert D., Rohrbach John H.), J. Opt. Soc. America, 1956, 46, № 2, 104—110 (англ.)

Выведена и обсуждена ф-ла для распределения интенсивности, даваемой эшелетом. В противоположность более ранним работам (Rowland H. A., Philos. Mag., 1893 [5], 35, 397; Stamm R. F., Whalen J. J., J. Opt. Soc. Amer., 1946, 36, 2) вывод сделан по методу Кирхгоффа, с учетом углов между нормальными к границам стрихов и волновыми векторами падающей и дифрагированной волн. Приведены численные расчеты некоторых частных случаев, в частности, рассмотрено плоское зеркало как предельный случай эшелета с глубиной стриха, равной нулю. С. Раутяин

**8645. Оценка характеристичности спектрографических методов.** Гартон, Рамсен, Тейлор, Уэбб (The assessment of the performance of spectrographic methods. Garton F. W. J.,

Ramsden W., Taylor R., Webb R. J.), Spectrochim. acta, 1956, 8, № 2, 94—101 (англ.)

Предложен способ оценки точности, воспроизводимости спектральных данных, а также чувствительности метода и области кон-ций, доступной для спектрального исследования. В. Лыгин

**8646. Частотно-линейная развертка для спектрографической записи.** Диде (Frequency-linear drive for spectrographic recorder. Deeds W. E.), Rev. Scient. Instrum., 1956, 27, № 7, 543—544 (англ.)

Обсуждаются способы синхронизации скорости развертки спектра с вращением барабана записывающего устройства при использовании эталона Фабри—Перо или спектрального прибора с решеткой для получения линейной развертки спектра по частотам. В. Лыгин

**8647. Конструктивные особенности инфракрасных спектрофотометров.** Зеден (Design features of infra-red spectrophotometers. Zehden W.), S. Afric. Industr. Chemist, 1956, 10, № 4, 77—82 (англ.)

Рассмотрены особенности конструкции 1- и 2-лучевых ИК-спектрофотометров. Отмечено, что наибольшее распространение в конструкции 2-лучевых спектрофотометров получил способ сравнения интенсивности лучей перед усилителем посредством оптико-механич. системы. Способ сравнения сигналов на выходе усилителя, несмотря на линейность, стабильность и высокую чувствительность электронных схем, не нашел большого распространения. Рассмотрен способ преобразования 1-лучевого ИК-монохроматора в 2-лучевой. Подробно описан ИК-спектрофотометр Хильгера N800, пригодный для работы в 1- и 2-лучевой системе. В. Лыгин

**8648. Измерения инфракрасных спектров от 50 до 125  $\mu$ .** Плайер, Аккуиста (Infrared measurements from 50 to 125 microns. Plyler Earle K., Acquisti Nicolo), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1956, 56, № 3, 149—153 (англ.)

Измерения проведены на спектрометре, в котором призма заменена решеткой с зеркалами в системе Литтрова. Для области 50—125  $\mu$  использованы решетки размером 7,5  $\times$  5,5 см с числом стрихов 12 и 7 на 1 м.м. В качестве приемника радиации служила термопара с окошками CsJ для области 25—56  $\mu$  и с окошками из кристаллич. кварца для области 50—125  $\mu$ . Рассеянное излучение исключалось тремя типами отражательных фильтров: решетками с 1 стрихом на 1 см, шероховатыми посеребрёнными зеркалами и пластинками остаточных лучей из NaCl, KBr, KCl и CsBr. Приведены спектры поглощения водяных паров атмосферы, использованные для градуировки спектрометра, а также спектры поглощения  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CCl}_3$ ,  $\text{HBr}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$  и  $\text{C}_2\text{HCl}_2$  в области 110—190  $\text{cm}^{-1}$ , полученные на описываемом приборе. Спектры снимались в кюветах с окошками из кристаллич. кварца толщиной 0,2 м.м. Структура спектра  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CCl}_3$  разрешается в кювете толщиной 1 м.м. при разбавлении  $\text{CS}_2$  в пропорции 1 : 6. В. Лыгин

**8649. Кювета для количественного спектрального анализа в инфракрасной области и прибор для измерения толщин и клина кювет.** Березин И. В., Мелузова Г. Б., Ж. аналит. химии, 1955, 10, № 4, 262—264

Описанная кювета состоит из двух кристаллич. окон, вмазанных в металл. крышки с помощью Аг или Си амальгамы. Крышки прикрепляются винтами к колуцу в котором просверлены два закрываемых прилифованными пробками отверстия, служащие для наполнения и промывки кюветы. Толщина кюветы, равная зазору между окнами, определяется толщиной кольца и может меняться с помощью прокладок. Скопирован прибор для измерения толщины и клина

кувет, измерительным устройством которого служил микрометрич. механизм микроскопа. Авторы считают, что ошибка при измерении толщины кюветы составляет  $\pm 1 \mu$ .

М. Буланин  
8650. Исследование спектров поглощения гидрофобных красителей и применение их для изготовления светофильтров. Веллер Е. А., Порай-Кошиц Б. А., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, вып. 30, 1954, 3—33

Приведены спектральные характеристики р-ров гидрофобных красителей (ГК) в области длин волн 200—800 м $\mu$ . Установлено, что исследованные ГК в р-ре дихлорэтана 1 : 500 — 1 : 1000 довольно хорошо подчиняются закону разбавления Бугера. Исследование показало, что органич. р-рители разной степени полярности, за некоторыми исключениями, незначительно влияют на молярный коэфф. поглощения исследованных ГК в видимой и ближней УФ-областях спектра. Найдено, что р-римость ГК в полярных р-рителях невелика и составляет в спирте сотые и десятые доли процента, в неполярных р-рителях 1—3 и лишь для отдельных ГК достигает 12—15%. Максим. растворимость наблюдается в дихлорэтано. Установлена практич. возможность по спектрофотометрич. характеристикам индивидуальных ГК рассчитывать требующиеся концы для получения смеси с заданной спектрофотометрич. характеристикой.

А. Кислянский  
8651. Использование эмиссионной лампы типа Шюлера в дальней ультрафиолетовой области. Эль-Халафави, Жоаннень-Жилье (Utilisation dans l'ultraviolet lointain d'une lampe d'émission du type Schüller. El Khalafawi T., Johannin-Gilles A.), J. phys. et radium, 1956, 17, № 4, 372—373 (франц.)

Предлагается ряд изменений и улучшений в лампе Шюлера (Schüller Н. и др., Phys. Z., 1940, 41, 381; 1941, 42, 390; Spectrochim. acta, 1950, 4, 85), расширяющих область и возможности работы лампы: 1) устранение окна и добавление насадки, дающей возможность разряда происходить у самой цели, 2) охлаждение электродов сжатым воздухом, 3) приспособление для проверки расхода газа при постоянном давлении.

А. Никитина  
8652. Источник постоянного тока для питания дуги. Вальт (Constant current source for direct current arcs. Walt N. T. van der), Rev. Scient. Instrum., 1956, 27, № 3, 157—161 (англ.)

Описан стабилизатор постоянного тока, предназначенный для питания дуги, применяемой при спектральном анализе. Среднее значение тока, протекающего в анодной цепи тиратрона (Т), питаемого от переменного тока, зависит от угла сдвига фаз между анодным и сеточным напряжениями Т. В анодную цепь Т, помимо дуги, включено сопротивление, падение напряжения на котором образует стабилизируемый ток, сравнивается с «опорным» напряжением, получаемым от газоразрядного стабилизатора. При колебаниях тока дуги появляется разность напряжения, усиливаемая усилителем постоянного тока и преобразуемая в сдвиг фазы сеточного напряжения Т с помощью спец. схемы. Описанная схема питается от трехфазной сети переменного тока частоты 50 гц. Максим. выходное напряжение 200 в. Стабилизированный ток можно менять от 0,5 до 20,5 а ступенями через 0,5 а. Пульсации лежат в пределах 10—24%, увеличиваясь с уменьшением выходного напряжения. Рассматриваются условия выбора параметров элементов схемы и характеристики переходных режимов. Приведены результаты эксперим. исследования устройства.

М. Земельман  
8653. Подавление полос циапа в спектре угольной дуги. Акимов А. И., Оптика и спектроскопия, 1965, 1, № 3, 434—436

В предлагаемом способе подавления полос циапа дуга между угольными электродами изолируется от внешней атмосферы потоком нейтр. газа, поступающего из спец. держателя нижнего электрода. Фотографирование спектров различных в-в, а также чистых угольных электродов без нанесенного на них образца показало, что полоса циапа 4216 А уничтожается полностью при использовании в качестве защитной атмосферы технич. углекислоты в баллонах. Полоса с кантом 3883,4А, являющаяся наиболее интенсивной, остается в этом случае в виде очень слабых следов в своей головной части. Отмечается сильное стабилизирующее действие на разряд потока CO<sub>2</sub>. Использование водяного пара для исключения полос циапа приводит к значительному снижению чувствительности и нестабильности разряда во времени.

В. Лыгин  
8654. Определение температуры дуги переменного тока при спектральном исследовании растворов. Богомолова М. И., Уч. зап. Казанского ун-та, 1956, 116, № 1, 99—103

Т-ра определялась обычным спектроскопич. способом по относительной интенсивности искровых линий Ва  $\lambda_1 = 4934 \text{ А}$  и  $\lambda_2 = 4930 \text{ А}$ , для чего во все р-ры добавлялась соль BaCl<sub>2</sub> в кол-ве 0,5%. Спектры снимались на спектрографе ИСП = 22. Найдено, что т-ра разряда при введении р-ра NaCl с конц-ей 2, 10, 20 и 30% составляет соответственно 8700  $\pm$  600, 8500  $\pm$  500, 7000  $\pm$  300 и 7200  $\pm$  450°K. Общий ход полученной зависимости соответствует теоретич. представлениям о влиянии на т-ру разряда элементов с низким потенциалом ионизации. Необычно высокое для дуги значение т-ры, особенно при низких конц-ях р-ра, объясняется наличием в дуговом промежутке водяных паров. Отмечается, что т-ра разряда между угольными электродами с 30%-ной навивкой NaCl в искусственно созданной атмосфере H<sub>2</sub>O на 20% выше, чем в воздухе, и составляет для паров H<sub>2</sub>O 8600  $\pm$  600°K, а для воздуха 6500  $\pm$  400°K. Отмечается повышение т-ры разряда вызывает усиление интенсивности и появление ряда новых линий. В спектре между угольными электродами в парах воды совершенно исчезают полосы циапа.

В. Лыгин  
8655. Спектрофотометрические измерения с очень малым количеством жидкости. Хансен (Spektrophotometrische Messung an kleinsten Flüssigkeitsmengen. Hansen G.), Mikrochim. acta, 1956, № 1-3, 406—413 (нем.; рез. англ., франц.)

Показано, что для любого типа спектрофотометрич. прибора миним. объем круглой пиллидрич. кюветы, не ограничивающей проходящий через нее световой поток, пропорционален квадрату длины кюветы. Для фотометра с фильтрами коэфф. пропорциональности зависит только от свойств источника света и чувствительности приемника. Если чувствительность фотоэлемента, используемого в качестве приемника, составляет 300 м $\mu$ /а.м., то коэфф. пропорциональности для лампы накаливания составляет 0,27, а для Hg-ламп 0,45. Отсюда следует, что при использовании для спектрофотометрич. измерений кювет длиной 10 см в первом случае требуется 27 м $\mu$ , а во втором 4,5 м $\mu$  в-ва. В случае монохроматора коэфф. пропорциональности зависит, кроме того, от разрешающей способности прибора. Показано, что при использовании спектрофотометра Нейс РМQII с лампой накаливания в качестве источника света в области 5500 А возможно проведение измерений без потери точности в кювете длиной 10 см и объемом 0,1 м $\mu$ .

В. Лыгин  
8656. Автоколлимационный спектрометр. Форрест, Старт, Дейкин (Autocollimating spectrometer. Forrest J. W., Straat H. W., Dakin R. K.), J. Opt. Soc. America, 1956, 46, № 2, 143—144 (англ.)



Спектрометр предназначен для точного измерения показателя преломления. Отсчетная шкала нанесена на Al-пленке, нанесенной на стеклянную подложку. Отсчеты производятся с помощью пяти микроскопов. 30-градусная призма из исследуемого в-ва помещается на столик в монохроматоре, построенном по схеме Литтрова. Фокусное расстояние коллиматора 994 мм. Входная и выходная щели находятся друг над другом, чтобы обеспечить строгое выполнение условий минимума отклонения. Оптич. части монохроматора состоят из зеркал с Al-покрытием. Сменные источники и приемники света позволяют работать от УФ- до ИК-области спектра. В видимой области предусмотрена как визуальная, так и фотоэлектрич. наводки. Светосила прибора и точности шкалы позволяют делать отсчеты с ошибкой  $\leq 2''$ .

С. Раутван  
8657. Автоматический электронный поляриметр. Ландегрен (Automatic electronic polarimeter. Landegren G. F), Rev. Scient. Instrum., 1955, 26, № 5, 502—504 (англ.)

Описан прибор для измерения угла вращения плоскости поляризации оптически активными в-вами. Свет после прохождения через вращающийся поляризатор разделяется на 2 луча, один из которых проходит через кювету с исследуемым в-вом. Каждый из лучей после прохождения через постоянный поляризатор в виде модулированного по закону синуса света падает на катод фотоэлементов. Ток на выходе фотоэлементов усиливается усилителями. Напряжение на выходе обоих усилителей подается на электронный фазометр, который регистрирует разность фаз, вносимую оптически активным в-вом. Точность отсчета угла вращения плоскости поляризации по гальванометру на выходе фазометра составляет  $0,1^\circ$ . Указывается на возможность повышения чувствительности прибора при введении умножителя частоты в каждый из накалов усиления. Прибор может быть приспособлен для измерения сдвига фазы светового луча при изменении оптич. длины пути. Поляриметр позволяет производить автоматич. регистрацию кон-ции и предназначен для контроля процесса производства оптически активных в-в в заводских условиях.

В. Лыгин

8658. О производстве колориметров. Хауптман (Jakie kolorymetry należałoby budować dla potrzeb krajowych. Hauptman Eryk), Pomiar, autom., kontrola, 1956, 2, № 1, 3—9 (польск.)

Рассмотрены различные виды колориметров, их качества и применение. Проведена сравнительная проверка колориметров Пульфриха, Визомат, Фольтин, ФЭК-М и абсорбциометра Спеккера путем снятия кривых поглощения р-ров  $K_2CrO_4 + KOH$  и  $CuSO_4 + NH_3$ .

Т. Амбруш

8659. Теоретические основы действия колориметра.

Бьот (Fundamento científico de los colorímetros. Biot A.), Ibérica, 1956, 23, № 325, 227—229 (исп.)

8660. Объективный денситометр с непосредственным отсчетом для черно-белых и цветных пленок. Бьелусиц (Un densitometru obiectiv cu lectură directă pentru filmele alb-negru și color. Bielusić Anton), Metrol. apl., 1956, 3, № 5, 3—9 (рум.; рус., франц.)

В описанном денситометре применено сочетание «интегрирующего цилиндра» с высокостабильным усилителем. Отсчет плотностей в рассеянном свете производится непосредственно по логарифмич. шкале миллиамперметра. Для измерения плотности в направленном свете (фотограммы) в приборе предусмотрен второй оптич. путь без интегрирования. Прибор рекомендуется для заводов, изготавливающих светочувствительные материалы, и лабораторий, обрабатывающих фото-кинопленки.

Резюме автора

8661. Держатель микрокувет для серийной фотометрии. Берг (Mikroküvettenhalter für Serienphotometrie. Berg Hermann), Chem. Technik, 1956, 8, № 3, 164 (нем.)

Описана конструкция держателя для 10 цилиндрич. кювет с внутренним диам. 0,5 и толщиной 1 см, предназначенного для использования в системе скоростного фотометра фирмы Цейс.

В. Лыгин

8662. Абсорбционная кювета малой толщины для серийной колориметрии. Юди (Schort-light-path absorption cell for routine colorimetry. Udy Doyle C.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 8, 1360 (англ.)

Абсорбционная кювета для серийной колориметрии изготовлена из двух плоских пластинок (толщиной 2 мм) боросиликатного стекла. Между пластинками закладывается Si-фольга требуемой толщины. В таком виде к торцам кюветы припаиваются стеклянные капилляры и проплавляются ее края. Si-фольга растворяется азотной кислотой.

А. Бабад-Захряпин

8663. Источник отрицательных ионов водорода.

Филлипс, Так (Negative hydrogen ion source. Phillips J. A., Tuck J. L.), Rev. Scient. Instrum., 1956, 27, № 2, 97—98 (англ.)

Кратко описан ВЧ-источник отрицательных ионов (ОИ) водорода, дающий ток  $H^-$  до 2,2  $\mu A$ . ОИ образуются в узком канале благодаря обмену зарядами между нейтр. атомами и положительными ионами, вытягиваемыми из плазмы. Производительность ионного источника равна 0,22  $\mu A/cm^2$  час. Решение системы дифференциальных ур-ний для процесса перезарядки удовлетворительно согласуется с эксперим. данными. Расчеты показывают наличие в общем потоке частиц, выходящих из ионного источника, значительного кол-ва ( $\sim 60 \mu A$ ) нейтр. частиц, с энергией 2—3  $keV$ . Высказано предположение о возможности 4-кратного повышения тока ОИ при том же токе  $H^+$  за счет возрастания вероятности перезарядки при увеличении давления в ионном источнике и удлинении канала.

Л. Абрамович

8664. Диффузия водорода через никель. Гарризон, Хоббис (Nickel diffusion leak for hydrogen: addendum. Harrison E. R., Hobbs L. C. W.), Rev. Scient. Instrum., 1956, 27, № 5, 332 (англ.)

Изучалось явление диффузии  $H_2$  сквозь Ni для очистки и питания водородом ионного источника. Ni-трубки, изогнутую в виде спирали, заполняли  $H_2$  и помещали в эвакуированный сосуд. В течение 230 час. при  $550^\circ$  диффундирует 120 л  $H_2$ , причем начальная скорость диффузии примерно вдвое меньше конечной устойчивой величины. Если Ni нагреть до  $900^\circ$ , устойчивое значение скорости диффузии достигается через 5—10 мин. При  $860^\circ$  и давлении  $H_2$  внутри трубки 1 атм скорость диффузии в вакуум составляет 0,78  $\mu A \cdot sec^{-1} \cdot cm^{-2}$  на 1 мм толщины стенки.

Н. Москвитин

8665. Прогресс в конструкциях рентгеновских трубок для структурного анализа. Гольдштауб (Progrès réalisés dans la construction des tubes à rayons X pour cristallographie. Goldsztaub Stariśla), Acta crystallogr., 1956, 9, № 2, 118—120 (франц.)

Обзор. Библ. 23 назв.

Б. Пинеев

8666. Приспособление для юстировки рентгеновского пучка. Мейбис, Линдал (X-ray beam alignment device. Mabbs A. J., Lindahl R. H.), Rev. Scient. Instrum., 1956, 27, № 3, 328, 330 (англ.)

Игольчатый кристалл сульфида кадмия (I) длиной 9 и толщиной 0,02 мм изготавливался методом, описанным ранее (Freerichs R., Phys. Rev., 1947, 72, 594) и укреплялся в центре диска из плексигласа диам. 18 мм толщиной 2 мм при помощи аквадага. Диск с кристаллом помещался поперек стандартного коллиматора. Электрич. контакт с I осуществлялся при помощи винта. Величин-

на фоточувствительной площади (ФП) задавалась путем частичного покрытия кристалла аквадагом. Использовалось эффективное сопротивление 1000 Мом при ФП, равной 0,6 мм<sup>2</sup>. I соединялся последовательно с 67,5 в батареей и 60 Мом сопротивлением. Падение напряжения на сопротивлении, пропорциональное интенсивности рентгеновского пучка, измерялось ламповым вольтметром.

А. Бабад-Захрянин  
8667. Необходимые расстояния между электродами в плоской ионизационной камере для рентгеновских лучей. А т т и к с, Де - Ла - Вернь (Plate-separation requirements for standard free-air ionization chambers. Attix Frank H., De La Vergne Le Roy), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1954, 53, № 6, 393—402 (англ.)  
См. РЖФиз, 1956, 228.

8668. Об увеличении и разрешающей способности эмиссионного электронного микроскопа-проектора. Роз (On the magnification and resolution of the field emission electron microscope. Rose D. J.), J. Appl. Phys., 1956, 27, № 3, 215—220 (англ.)

Показано, что разрешающая способность эмиссионного электронного микроскопа-проектора является функцией отношения увеличения микроскопа к времени пролета электронов от конца эмиттера до экрана. Отмечено, что небольшие выступы на поверхности эмиттера дают области, для которых увеличение намного больше, чем от обычных полированных частей катода. Разрешающая способность для этих выступов достигает 3 А.

В. Лыгин  
8669. Прибор для регулируемого травления тонких игл. Шрак, Плашес (Apparatus for etching fine points under controlled conditions. Schrack R. A., Placios R. C.), Rev. Scient. Instrum., 1956, 27, № 6, 412 (англ.)

Усовершенствован прибор, описанный ранее (РЖХим, 1954, 48615), для получения тонких игл катодов эмиссионного микроскопа путем электролитич. травления проволоки, растянутой пружинкой. Электролитом является 0,6 н. р-р NaOH, подаваемое напряжением равно 8—10 в. Величиной натяжения, регулируемой с помощью пружинного тензомера, устанавливаются требуемые вольтамперные характеристики, размеры и геометрия игл.

Л. Жулебин  
8670. Интерферометрический микроскоп. — (Interferometer microscope.), Rev. Scient. Instrum., 1955, 26, № 7, 736 (англ.)

Кратко рассмотрены преимущества интерферометрич. микроскопа производства фирмы R. Y. Ferner Co., Inc., Массачусетс, перед микроскопом с фазовым контрастом при исследовании малых кол-в веществ.

А. Бабад-Захрянин  
8671. Калибровка приспособления для наклона образца в электронном микроскопе ЭМ-3. Гард (Calibration of the specimen tilt device of the EM-3 electron microscope. Gard J. A.), J. Scient. Instrum., 1956, 33, № 8, 307 (англ.)

Усовершенствовано приспособление для наклона образца, описанное ранее (Heine M. E. и др., J. Appl. Phys., 1950, 21, 173). Ножи на скобе распилены так, чтобы высота точки контакта с ограничителем на наклонном блоке оставалась постоянной; винт с потайной головкой заменен на винт с большой головкой, что позволило уменьшить ошибку в отсчете показаний собачки храповика. Калибровка производится оптически вне ЭМ-3 при помощи коллимированного пучка света, линзы с фокусным расстоянием 1 м, металлического зеркала и шкалы. Расположение оптич. элементов такое же, как и в зеркальном гальванометре. При работе приспособления в ЭМ-3 необходимо вводить малую поправку к углу наклона  $\psi'$ , полученному при калибровке. Истинный угол наклона  $\psi$ , вычисляется по формуле  $\text{tg } \psi = (1-p) \text{tg } \psi'$ , где

$p$  — отношение сдвига образца к соответствующему сдвигу собачки. Сдвиг образца измеряется по двум снимкам с малым увеличением, соответствующим нескольким делениям собачки. Сдвиг собачки определяется по шагу винта. Поправка обычно не превосходит 3%. Приспособление может служить для точного измерения радиусов круговых зон Лауэ при дифракции электронов на монокристаллах.

А. Бабад-Захрянин  
8672. Автоматическая регистрация электронных дифракционных картин в приложении к изучению напыленных слоев меди. Кью, Ньюман, Пашли (The automatic recording of electron diffraction patterns applied to the study of evaporated copper layers. Kehoe R. B., Newman R. C., Pashley D. W.), Brit. J. Appl. Phys., 1956, 7, № 1, 29—31 (англ.)

Описано устройство фотокамеры электронографа, предназначенной для получения серии снимков на отражение. Камера позволяет производить 120 снимков на пленку шириной 7 см. Длительность экспозиций (1—30 сек.) и интервалов между ними (0,5—5 мин.), так же как и перематывание пленки, осуществляются автоматически с помощью электронной схемы. При перемещении пленки между двумя экспозициями электронный пучок отклоняется магнитным полем в лощушку. Описана также конструкция печи для прогрева образцов при съемке на отражение. В качестве примера приведены результаты исследования роста ориентированных пленок Си толщиной до 200 А, получавшихся возгонкой на грань (111) монокристалла Ag, который при напылении нагревался в разных опытах от 50 до 270°.

Р. Ф.  
8673. Методика сравнения отражательной способности при помощи минералогрического микроскопа. Раген, Мачайрас (Procédé pratique de comparaison des pouvoirs réflecteurs au microscope minéralogique. Ragun E., Machairas G.), Bull. Soc. Franç. minéral. et cristallorg., 1956, 79, № 4—6, 353—354 (франц.)

Кратко описана методика исследования отражательной способности минералов путем сравнения с эталонными образцами. Полированный исследуемый и эталонный образцы приклеиваются на тонкую стеклянную пластинку. Граница их контакта помещается в центре поля зрения микроскопа и производится визуальное сравнение.

А. Бабад-Захрянин  
8674. Применение отражательного микроскопа. Ро (Applications of the reflecting microscope. Roe E. M. F.), Research, 1955, 8, № 4, 147—157 (англ.)  
Обзор. Библ. 55 назв.

В. Лыгин  
8675. Электронная фотография. Мейер (Electronic photography. Mayer C. G.), J. Roy. Soc. Arts, 1956, 104, № 4980, 578—596 (англ.)

Доклад, прочитанный на ежегодных Фостеровских чтениях.

А. Бабад-Захрянин  
8676. Применение электрофотографии и микрофотографии к исследованию изоляции. Мейсон (Electrophotography and photomicrography applied to insulation research. Mason J. H.), J. Photogr. Sci., 1956, 4, № 2, 33—39 (англ.)

Описано применение метода электрофотографии к изучению локальных разрушений, вызванных действием электрич. разрядов на поверхности изоляторов.

В. Лыгин  
8677. Прибор для сжатия небольших кристаллов. Рапперпорт (Device for applying compression to small crystals. Rapoport Eugene J.), Rev. Scient. Instrum., 1956, 27, № 7, 446—447 (англ.)

Описана конструкция установки для изучения деформации кристаллов, позволяющая полностью устранить действие сил поперечного сдвига и крутящего момента в течение всего времени действия нагрузки. Прибор позволяет определять величину приложенных

нагрузок с точностью  $\sim 0,1\%$ . Прибор применялся для изучения деформации кристаллов Zr. В. Лыгин

8678. Простой прибор для определения диэлектрической постоянной. Кеслер, Прегерник (Jednostavni uredaj za odredivanje konstante dielektričnosti. Kesler M., Pregernik A.), Arhiv kemiju, 1955, 27, № 1, 37—38 (хорв.; рез. англ.)

Описанный прибор построен из продажных радиодеталей; особое внимание обращено на устранение влияния емкости между проводниками и в колебательном контуре. Благодаря применению катушки с ферромагнитным сердечником получена более острая кривая резонанса. Точность измерения емкости достигает  $0,01\%$ . Н. Любошиц

8679. О новом методе измерения диэлектрической проницаемости жидких диэлектриков. Торопов А. П., Докл АН УССР, 1956, № 2, 25—28 (рез. укр.)

Предлагается метод измерения диэлектрич. проницаемости ( $\epsilon$ ) жидкостей, не имеющих заметной электропроводности. Метод основан на практич. независимости величины  $\epsilon$  в-в от частоты в той области, где не наблюдается аномальной дисперсии. Измерительный конденсатор, заполненный исследуемым в-вом, включают в колебательный контур генератора как часть его емкости и определяют резонансную частоту колебаний  $\nu$ . Тогда  $\epsilon$  исследуемого в-ва может быть вычислена по ф-ле  $\epsilon = K_1/\nu^2 - K_2$ , где  $K_1$  и  $K_2$  — коэфф., определяемые при калибровке. При этом для калибровки прибора достаточно иметь только одно эталонное в-во, отпадает необходимость в прецизионном конденсаторе переменной емкости и его калибровке, сильно упрощается построение калибровочного графика. Подробно описан измерительный конденсатор, позволяющий производить измерения с небольшим кол-вом в-ва ( $\leq 1$  мл). Точность измерения предлагаемым методом для жидкостей с  $\epsilon \leq 5$  составляет  $\pm 0,005$  единицы. Л. Абрамович

8680. Простая ячейка малых размеров для исследования диэлектрических свойств жидкостей. Бакстер, Уилмот (A simple, small dielectric test cell for liquids. Baxter S., Wilmot P. D.), J. Scient. Instrum., 1956, 33, № 8, 315—316 (англ.)

Ячейка (Я) состоит из двух концентрич. сосудов (нержавеющая сталь) цилиндрич. формы, между которыми помещается жидкость. Крепление внутреннего сосуда осуществляется при помощи изоляционных колец. Electroдами служат сами сосуды. Я помещается в воздушный термостат и включается в низкочастотный мост Шеринга. При калибровке Я по жидкостям с известными свойствами найдено, что собственная емкость Я составляет  $51,5$  пф, а паразитная  $2,5$  пф.

А. Бабад-Захранин

8681. Дифференциальный метод измерения поглощения ультразвуковых волн в жидкостях. Михайлов П. Г., Феофанов Г. Н., Акуст. ж., 1956, 2, № 2, 194—198

Для измерения малой разности коэфф. поглощения ультразвуковых волн ( $\Delta\alpha$ ) в жидкостях разработан дифференциальный метод измерения поглощения. Два одинаковых пьезокварцевых вибратора излучают в жидкость ультразвуковые ВЧ импульсы равной величины и длительности. Эти импульсы распространяются в двух кюветках: опорной и измерительной, и после отражения от противоположных стенок кювет принимаются теми же пьезокварцевыми пластинами, усиливаются и детектируются. Разность интенсивностей ультразвуковых импульсов измеряется стрелочным прибором на выходе схемы приемника. Уменьшение уровня помех, вызываемых тепловыми потоками, достигается тщательным термостатированием кювет. Точность измерения  $\Delta\alpha$  на описываемом приборе составляет  $3-5\%$ . Описываемый метод применен к определению зависимо-

сти  $\Delta\alpha$  от  $t$ -ры и конц-ии взвеси кварцевого песка. В. Лыгин

8682. Опыты с вискозиметром нового типа для высокоских вязкостей. Кришнж (Zkušeni s novým typem viskozimetry pro vysoké viskozity. Kříž M.), Sklár a keramik, 1955, 5, № 11, 259—261 (чеш.)

Описаны вискозиметр, техника проведения опытов и расчетная ф-ла для определения вязкости стекла при  $500-650^\circ$ . Метод основан на измерении удлинения нити, изготовленной из испытуемого стекла. С этой целью нить, растянутая грузом  $2,5-500$  г, подвешивалась в печи. Удлинение нити измерялось с помощью отсчетного микроскопа по смещению груза, выпущенного из печи на проволоочной подвеске из жаростойкого сплава. Т-ра нити измерялась прикрепленной к ней термопарой. Интервал измерений  $10^2-10^{10}$  пуаз. В. Свиридов

8683. Вискозиметр с коаксиальными цилиндрами для измерения при высоких градиентах скорости. Меррилл (A coaxial cylinder viscometer for the study of fluids under high velocity gradients. Merrill Edward W.), J. Colloid Sci., 1954, 9, № 1, 7—19 (англ.)

Вискозиметр состоит из двух вертикально расположенных коаксиальных цилиндров (Ц), между которыми на шарикоподшипнике установлено латунное кольцо одинаковой высоты с внутренним Ц, отделенное от него зазором  $0,15 \pm 0,0075$  мм. Ц приводятся во вращение от вертикального сверлильного станка, а свободно вращающееся латунное кольцо соединено шнуром с весами. Градиент скорости  $D$  вычисляют по ф-ле  $D = r_{cp}(\omega_r - \omega_c) \times (r_r - r_c)$ , где  $r_r$  — внутренний радиус кольца,  $r_c$  — наружный радиус внутреннего Ц,  $\omega_r$  — угловая скорость вращения кольца (0 — для описанного вискозиметра),  $\omega_c$  — угловая скорость внутреннего Ц. При помощи прибора возможно измерение вязкостей ( $50-9000$  спуаз) и градиентов скорости до  $6700$  сек $^{-1}$ . К. Герпфельд

8684. Простое приспособление для локализации жидкостных менисков с применением к вискозиметрии осмометрии. Клессон, Ломандер (A simple device for locating liquid menisci with applications to viscometry and osmometry. Claesson Stig, Lohmander Ulf), Makromolek. Chem., 1956, 18—19, 310—316 (англ.; рез. нем.)

Описано оптич. приспособление к капиллярному вискозиметру, удобное при исследовании весьма малых градиентов вязкости, а также при осмотич. измерениях с малыми давлениями. Указывается, что при низких избыточных давлениях выгодно заменить шарики вискозиметра цилиндрами с целью избежания влияния поверхностного натяжения. Положение мениска наблюдается горизонтальным микроскопом, увел.  $\times \sim 200$ , со вспомогательной линзой  $F \sim 5$  см, установленной между микроскопом и термостатом с вискозиметром. По другую сторону термостата на уровне мениска устанавливается горизонтальная освещенная щель или электрич. лампочка с одиночной горизонтальной нитью. Образуется система дифракционных полос, и мениск легко локализуется путем наблюдения верхней полосы с помощью окулярной шкалы. Точность отсчета  $\sim 1 \mu$ . Удобно иметь два отсчетных приспособления с разными увеличениями, установленных у обоих колеи вискозиметра. Приводится ряд графиков, иллюстрирующих результаты наблюдения. А. Нислский

8685. Метод измерения плотности. Точность и быстрота вычисления зависимости плотности от температуры. Таканака (Method of density measurement. Accurate and rapid calculation of density-temperature relation. Takana K Jun-ichi), J. Sci. Hiroshima Univ., 1955, A18, № 3, 409—411 (англ.)

Предложен весовой метод измерения плотности жидкостей и расплавленных солей в зависимости от  $t$ -ры.



Для этой цели использовались обычные хим. весы, к одной чашке которых прикреплялся груз известного объема и веса. Груз погружался в термостатированный стеклянный сосуд с испытуемой жидкостью. По изменению веса вычислялась плотность при заданных т-рах и строился график зависимости плотности — т-ра. Выведена эксперим. ф-ла, устанавливающая соотношение между плотностью и т-рой. Экспериментально определена (и рассчитана по ф-ле) плотность бидистиллированной воды при разных т-рах.

Н. Москвитин  
8686. К реологии жидкостей для промывки буровых скважин. Висман (Kritische Bemerkungen zur Rheologie der Bohrspülungen. Wißmann Walter), Bergbauwissenschaften, 1956, 3, № 5-6, 162—164 (нем.; реж. англ., франц.)

Критически рассмотрены конструкции ротационных вискозиметров, применяемых для определения реологич. характеристик бентонитовых суспензий, служащих для промывки буровых скважин. Лучшим автор считает вискозиметр с кольцевым зазором для жидкости и ротором в виде колокола, опирающегося на шариковый подпятник. Выведены ур-ния для расчета градиента скорости и напряжения сдвига по измеренному моменту в этом типе вискозиметра. Опытами на двух образцах бентонитовых суспензий показано, что на точность измерений вязкости сильно влияет седиментация суспензий. Из-за тиксотропных свойств таких систем наиболее грубые частицы, длительное время удерживавшиеся во взвешенном состоянии в покоящейся суспензии, начинают выпадать при вращении вискозиметра, что может вести к большим ошибкам.

И. Слоним  
8687. Получение и измерение сверхвысокого вакуума. Зимон (Erzeugung und Messung extrem hoher Vakua. Simon Hellmut), Exptl. Techn. Phys., 1956, 4, № 1, 8—26 (нем.)

Обзор. Вкл. 34 назв. А. С.  
8688. Манометр Мак-Леода для измерений в широком интервале давлений. Уилли (A McLeod gauge for measuring a wide range of pressures. Wyllie H. A.), J. Scient. Instrum., 1956, 33, № 8, 317 (англ.)

Предложено упрощение конструкции манометра Мак-Леода, описанного ранее (Barr W. E., Anhorn V. J. Scientific and industrial glass blowing and laboratory techniques. Pittsburgh, Instruments Publ. Co., 1949; Heldman J. D. Techniques of glass manipulation in scientific research. New York, Prentice-Hall, Inc., 1946). Манометр пригоден для давлений вплоть до нескольких мм рт. ст.

А. Бабад-Захряпин  
8689. Измерение температуры под высоким давлением по излучению и некоторые оптические явления в газах при этих условиях. Калашников Я. А., Верещагин Л. Ф., Ж. техн. физики, 1956, 26, № 8, 1802—1814

Т-ра в бомбе высокого давления измерялась фотоэлектрич. пирометром с датчиком ФС-А1. Т-ра нагревателя измерялась термпарой из хромель-алюмели. Измерения проведены с азотом, аргонном и водородом в области т-р 0—500° при давл. 1—1000 кг/см<sup>2</sup>. Показано, что любые оптич. исследования под высоким давлением в высокой т-ре должны проводиться в условиях, при которых весь путь лучей от зоны высокой т-ры до выхода их из области высокого давления проходит по изотропному твердому телу, в котором полностью исключены неоднородности плотности. Фотоэлектрич. пирометр описываемой конструкции является бесконтактным и безынерционным прибором для измерения т-р под высоким давлением для любых сред, которые не являются агрессивными по отношению к материалу светопровода. Отмечено, что в работах, проводимых под высоким давлением с измерением т-ры оптич. методом, возможны ошибки из-за неучета неоднородности среды, в которой распространяется излучение. В. Лыгин

8690. Методы и оборудование для измерения радиоактивности. Какихара (放射線の測定法と測定装置. 柿原幸二), 化学工業, Kagaku kōgō, Chem. Ind. (Japan), 1956, 7, № 5, 20—22 (япон.)

Обзор. В. Штерн

8691. О разрешающей способности сцинтилляционного спектрометра. Барчук Н. Ф., Галкин Е. М., Пасечник М. В., Пучеров Н. Н., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, 19, № 3, 352—354 См. РЖФиз, 1956, 15844.

8692. Прессованные сцинтилляторы. Рейффел, Уотс (Compacted scintillators. Reiffel L., Watts H. V.), Phys. Rev., 1955, 97, № 6, 1714 (англ.)

Исследованы свойства сцинтилляторов NaJ (Tl), KBr (Tl), антрацена и ZnS(Ag), изготовленных из активированных мелкокристаллич. порошков при давл. 6·10<sup>8</sup> кг/см<sup>2</sup> в вакууме. Образцы выдерживались под нагрузкой 5—15 мин. Сцинтилляционная эффективность KBr (Tl) составляет 90%, а NaJ (Tl) изменяется в пределах 35—85%. С образцами антрацена и ZnS(Ag) удовлетворительных результатов получено не было. Отмечается, что пластич. нарушения структуры сцинтилляторов не оказывают заметного влияния на их свойства.

А. Бабад-Захряпин  
8693. Установка для облучения электронами. Леммон, Мозьер (Equipment for electron irradiations. Lemmon Richard M., Mosier Duane F.), Radiation Res., 1956, 4, № 5, 373—377 (англ.)

Описана конструкция установки для облучения электронами органич. препаратов. Электронный пучок от линейного ускорителя монохроматизируется магнитным полем и проходит последовательно через Al-коллиматор и цилиндрич. камеру, в которой поддерживается вакуум 10<sup>-6</sup> мм рт. ст. За вторым коллиматором располагается стеклянный держатель образца. Электроны, прошедшие через образец, попадают в коллектор (Фарадеев цилиндр), в фронтальной плоскости которого расположена W-сетка под отрицательным напряжением 100—300 в для отражения вторичных электронов. Т-ра образца измеряется термпарой, заряд электронного коллектора — электрометром. В. Лыгин

8694. Электронное устройство для предохранения от загрязнения изотопов при их разделении на амстердамском разделителе. I. Схюттен, Зилверсхон, Кистемакер. II. Схюттен (The anti-contamination circuit of the Amsterdam isotope separator. I. Schutten J., Zilver-schoon C. J., Kistemaker J. H. Schutten J.), Appl. Scient. Res., 1954, B4, № 3, 217—224; 225—234 (англ.)

1. Рассмотрены основные причины расширения и сдвига масс-спектральных линий в электромагнитном разделителе изотопов. Описаны принципы и блок-схема автоматич. устройства для предохранения разделенных изотопов от загрязнения. Устройство контролирует положение ионного пучка, его интенсивность и фокусировку. В одной из камер коллектора расположены два игольчатых электрода, разность токов на которых равна нулю при нормальном положении пучка. При отклонении последнего возникает разностный ток, который усиливается и приводит в действие сервомотор, изменяющий ускоряющее напряжение. Другая часть схемы контролирует сумму токов на те же электроды. Последняя падает при сильном сдвиге пучка или при уменьшении его интенсивности. В случае падения суммы токов ниже заданной величины сервомотор закрывает коллектор крышкой. Фокусировка пучка контролируется с помощью диафрагмы, помещенной перед коллектором. При нарушении фокусировки часть ионного пучка падает на диафрагму; если ток на нее превышает заданную

величину, то спец. реле также закрывает коллектор крышкой. Предусмотрено выключение высокого напряжения при слишком частых пробоях в ионном источнике посредством схемы, регулирующей на флуктуации напряжения.

**11. Подробное описание электронной схемы.** В. Левин **8695.** Поправки к значению интенсивности радиоактивного источника, вносимые тормозным излучением и рассеянием. Уйард (Radioactive-source corrections for bremsstrahlung and scatter. Wyard S. J.), *Nucleonics*, 1955, 13, № 7, 44—45 (англ.)

Рассмотрены значения интенсивности и спектральный состав тормозного и рассеянного излучений, сопровождающие первичное  $\gamma$ -излучение. Показано, что поправки на эти два вида излучения существенны, когда радиоактивный изотоп используется как источник монохроматич. излучения или при  $\gamma$ -дозиметрии. Приведена таблица с отношениями интенсивностей тормозного излучения и первичного  $\gamma$ -излучения для наиболее часто применяемых изотопов, а также дан спектральный состав тормозного и рассеянного излучений.

А. Бабад-Захряниш

**8696.** О некоторых свойствах искрового счетчика для регистрации  $\alpha$ -частиц. Андреев Е., Писев Б. М., *Ж. эксперим. и теор. физики*, 1955, 28, № 3, 335—342

Показано, что за счет постоянного коронного разряда искровой счетчик обладает самостабилизирующими свойствами. Исследованы изменения счетных характеристик в зависимости от расстояния между электродами и влажности. Показано, что эффективность счета возрастает при увеличении влажности. Резюме авторов

**8697.** Абсолютные измерения радиоактивности  $\beta$ -излучателей методом определенного телесного угла. Гринберг, Ле-Галлик (Mesure absolue des radioéléments émetteurs  $\beta$  par la méthode de l'angle solide défini. Grinberg B., Le Gall Y.), *J. phys. et. radium*, 1956, 17, № 3, suppl., A35—A40 (франц.)

Описан усовершенствованный метод определения абсолютной радиоэлементов. Показано, что при определенных условиях можно пренебречь попадающими в счетчик рассеянными и отраженными частицами; при этом для вычисления абс. активности достаточно ввести поправки на телесный угол и на поглощение излучения на пути до чувствительного объема счетчика. Эти условия соблюдаются, если телесный угол при измерении порядка  $2/1000$ , при применении диафрагм diam. 4—8 мм. Последние изготовлены из сурьмянистого свинца толщиной 2 мм; при наличии  $\gamma$ -излучения диафрагма покрывается Al для поглощения вторичных электронов. Показано, что в описанных условиях соблюдается экспоненциальный закон поглощения излучения воздухом. В соответствии с этим поправку на поглощение определяют экспериментально, изменяя расстояние от источника до диафрагмы и экстраполируя измеренные величины активности до нулевой толщины поглотителя. Суммарная ошибка измерения абс. активности составляет 2,5% для  $\text{P}^{32}$ , 3% для  $\text{S}^{35}$  и  $\text{J}^{131}$  и 5% для  $\text{Co}^{60}$ . Полученные результаты согласуются с данными измерений на  $4\pi$ -ном счетчике и измерений методом совпадений.

В. Левин

**8698.** О статистической обработке числовых данных, получаемых с помощью счетчика Гейгера—Мюллера. Ямаото (Geiger-Müller 計數器による測定値の統計的處理に關する一知見. 山本繁夫), *日新醫學*, Ниссингаку, Japan. *J. Med. Progr.*, 1955, 42, № 7, 432—436 (япон.; рез. англ.)

С помощью теории вероятностей обоснованы некоторые методы статистич. обработки результатов счета частиц радиоактивного излучения.

В. Левин

**8699.** Галоидные самогасящие счетчики Гейгера—Мюллера. I. Ле-Круассетт (Halogen-quenched Geiger — Müller counters — I. Croissette D. H. L.), *Atomics*, 1956, 7, № 6, 205—210, 214 (англ.)

Обзор. Библ. 17 назв.

А. С.

**8700.** Температурный коэффициент и термическая стабильность самогасящихся Г.—М.-счетчиков с органическим газом. Блан, Вист (Le coefficient de température et la stabilité thermique des compteurs de Geiger-Müller autocoupeurs contenant une vapeur organique. Blanc D., Viste R.), *Nuovo cimento*, 1956, 3, № 5, 1119—1130 (франц.; рез. итал.)

См. РЖФиз., 1956, 33850.

**8701.** Простой счетчик с непрерывным током гелия. Гаррис (An easily constructed helium flow counter. Harris E. J.), *J. Scient. Instrum.*, 1956, 33, № 8, 322 (англ.)

Изготовлен разборный счетчик (С) для мягких излучений из металлич. корпуса торцевого счетчика. Корпус укрепляется при помощи вязкого силикона на массивном основании в кольцевом V-образном пазе со щелью. Через С пропускается смесь гелия со спиртом. Рабочее напряжение С ровно 2 кв.

А. Бабад-Захряниш

**8702.** Стеклопленочная дозиметрия. Дейвисон, Голдблит, Проктор (Glass dosimetry. Davison S., Goldblith S. A., Proctor A. E.), *Nucleonics*, 1956, 14, № 1, 34—39 (англ.)

Подробно исследована возможность использования серебряно-фосфатного стекла в качестве средства для измерения доз излучения. Применение активированного серебром фосфатного стекла для индивидуальной дозиметрии основано на флуоресцентных свойствах этого стекла. При высоких дозах используется опич. адсорбция. Стекла состава 50%  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ , 25%  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  или 25%  $\text{KPO}_3$  с добавкой  $\sim 8\%$   $\text{AgPO}_3$  подвергались действию  $10^3$ — $10^7$  рад от источника  $\text{Co}^{60}$  мощностью  $\sim 1400$  рад/мин. Стекла, не подвергнутые стабилизирующему действию температурной обработки, в процессе хранения выцветают. Найдено, что нагревание до 450° в течение 50 мин. достаточно для полного обесцвечивания стекла, подвергнутого действию  $5 \cdot 10^6$  рад. При повторных 10-кратных циклах облучения и обесцвечивания заметного уменьшения чувствительности стекла не было обнаружено. Указанное стекло может быть применено для дозиметрии 3 Мэв электронных пучков. Калибровка стекла может быть проведена по источнику  $\text{Co}^{60}$ , однако в этом случае должна учитываться относительная продолжительность облучения. Стеклопленочные дозиметры могут применяться при определении доз излучения при стерилизации пищи, медикаментов, биологич. материалов и т. п.

В. Дедов

**8703.** Калибровка эмульсий для количественной автордиографии. Херуниц (Emulsion calibration for quantitative autoradiography. Hurwitz J. K.), *Rev. Scient. Instrum.*, 1955, 26, № 5, 518—519 (англ.)

Исследована зависимость плотности почернения различных фотоземлюсий от величины активности излучателя. Использовался изотоп  $\text{Ag}^{110}$ , нанесенный на Cu-пластинку.  $\gamma$ -Активность источника (180—60 000 имп/мин), пропорциональная величине  $\beta$ -активности, к которой были чувствительны применявшиеся эмульсии, измерялась при помощи сцинтилляционного счетчика (кристалл  $\text{NaJ}$ ). В процессе экспонирования источник и эмульсия приводились в непосредственный контакт. Для проявления эмульсий использовался ранее описанный спец. проявитель (Bryan F. R., Nahstoll G. A., *J. Opt. Soc. America*, 1947, 37, 311). Плотность почернения определялась микрофотометрически. Приведены калибровочные кривые, построенные по трем ранее описанным методам (Hurter F.,

Driffield V. C., J. Soc. Chem. Ind (London), 1890, 9, 455; Kaiser H., Spectrochim. acta, 1941, 2, 1; Gatos H. C., Azzam A., J. Metals, 1952, 4, 407. Показано, что кривые по Хертеру и Дрифилду линейны в области применения их потерней. При малых плотностях кривые линейны во всех случаях. А. Бабад-Захрянин

**8704. Электронный преобразователь для графической записи показаний термовесов Шевенара с фотоаппаратом.** Гордон, Кемпбелл (Electronic conversion for graphic recording with the Chevenard photographic recording thermobalance. Gordon Saul Campbell Clement), Analyt. Chem., 1956, 28, № 1, 124—126 (англ.)

Описано устройство, позволяющее при миним. изменениях в конструкции термовесов Шевенара использовать для записи их показаний потенциометрич. самописец. В качестве преобразователя применены линейный дифференциальный трансформатор и демодулятор, которые дают на выходе сигнал. Величина сигнала пропорциональна смещению сердечника трансформатора от электр. центра симметрии. Сердечник подвешивается с помощью гибкой нити к коромыслу термовесов. Диапазон изменений веса, записываемых линейно, простирается до 400 мг. В диапазоне до 200 мг обеспечивается точность  $\sim 0,25\%$  и воспроизводимость 0,5 мг. Стабильности в течение 8 час. выдерживается в пределах 0,25%. Время срабатывания устройства при изменении веса на 200 мг—2 сек. Л. Абрамович

**8705. Вакуумная установка для исследования истинной теплоемкости металлов при высоких температурах.** Лазарев А. И., Дыньков Б. И. В сб.: Исследования в обл. тепловых измерений. М.—Л., Машгиз, 1956, 5—20

Подробно описана установка для измерения истинной теплоемкости металлов до  $t = 1000$ — $1100^\circ$ . Метод измерения основан на исследовании теплового баланса двух одинаковых образцов, находящихся в среде (медном блоке) с монотонно возрастающей  $t$ -рой. Описаны техника измерений и способ обработки их результатов. Приведены результаты измерений истинной теплоемкости эвтектоидной стали. На кривой  $C_p - T$ , снятой с помощью описанной установки, обнаруживаются аномалии, соответствующие точке Кюри цементита, магнитному  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращению и эвтектоидному превращению, которому соответствует разрыв непрерывности кривой. А. Кикони

**8706. Усовершенствованная термопара для измерения температур экзотермических процессов.** Палмер, Барнс (Modified thermocouple for peak exotherm measurement. Palmer John F., Jr, Barnes Robert S.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 3, 427—428 (англ.)

Описана миниатюрная термопара для измерения  $t$ -р экзотермич. процессов при каталитич. отверждении насыщ. полиэфиров смол. Термопара выполнена из тонких железной и константановой проволок, покрытых эмалевой и хлопчатобумажной изоляцией. Обе проволоки вставляются в стальную иглу для подкожного введения и спаиваются у конца иглы серебром. Благодаря небольшой массе термопара дает точные показания и обладает малой инерционностью. Сравнение описанной и промышленной 3-мм железо-константановой термопары показало, что промышленная термопара дает занижение пиков  $t$ -ры на 17—22°.

Л. Абрамович

**8707. Химические соединения как индикаторы температуры.** Осмульский (Związki chemiczne wskazujące temperaturę. Osmański H.), Przem. chem., 1955, 11, № 6, 271—278 (польск.) Обзор. Бюбл. 13 назв. Т. Амбруш

**8708. Калориметрия методом смешения.** Плестер, Роджерс, Уббеллоде (Calorimetry by the method of mixtures. Plester D. W., Rogers S. E., Ubbelohde A. R.), J. Scient. Instrum., 1956, 33, № 6, 211—212 (англ.)

Описан вариант обычного метода смешения, предназначенный для определения скрытой теплоты плавления ионных кристаллов. Калориметр представляет собой сосуд Дьюара, находящийся в вакуумной и водяной оболочках. В качестве калориметрич. жидкости используется Hg; возможно применение других металлов, плавящихся при более высоких  $t$ -рах. Образец удерживается в печи и опускается в расположенный под ней калориметр с помощью тонкого стального стержня, теплопроводностью которого пренебрегают. Нагревание образца производится в атмосфере  $H_2$  или He.  $T$ -ра измеряется термистровым термометром сопротивления. Определена теплота плавления тиоцианата калия ( $175,1^\circ$ ). Получено значение  $3,39 \pm 0,05$  ккал/моль, которое соответствует энтропии плавления  $7,56 \pm 0,10$  ккал/моль град. Точность определения  $\pm 1,5\%$ .

В. Лыгин

**8709. Ионизационная камера в качестве индикатора горения.** Радфорд (The ionisation chamber as a fire detector. Radford A. S.), Instrum. Practice, 1956, 10, № 4, 314—318 (англ.)

Сконструирована ионизационная камера (ИК) для регистрации продуктов горения (ПГ) в воздухе. В пространстве между электродами (потенциал анод—катод  $\sim 270$  в) направляется широкий пучок  $\alpha$ -частиц от Аг-фольги с Ra. Появление ПГ вызывает повышение внутреннего сопротивления ИК, что приводит к увеличению падения напряжения между электродами. Введение сетки между электродами (потенциал сетки—катод  $\sim 110$  в) позволяет избежать возможных разрядов. Последовательно с ИК включается вторая ИК, работающая в режиме насыщения и защищенная от попадания в нее ПГ. Эта ИК служит для поддержания постоянного значения величины тока в системе (несколько миллиампер), что обеспечивает более сильное изменение потенциала на рабочей ИК. Приведена схема питания ИК в ее общий вид.

А. Бабад-Захрянин

**8710. Новый прибор для электролитического приготовления  $p$ -аминофенола.** Кришнамурти, Удупа, Дей (A new cell for the electrolytic preparation of  $p$ -aminophenol. Krishnamurthy G. S., Udupa H. V. K., Dey B. B.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B-C) 15, № 1, B47—B48 (англ.)

Прибор состоит из сосуда овальной формы, облицованного керамикой (емк.  $\sim 5000$  см<sup>3</sup>). По оси электролизера вертикально укрепляется катод, вращающийся со скоростью 2500 об/мин. Медный катод с общей поверхностью 3 дм<sup>2</sup> состоит из пяти дисков, закрепленных на оси. По обеим сторонам катода устанавливаются два цилиндрич. пористых стакана, служащие анодными камерами, в которые помещают полые аноды из листового свинца. Крышка с асбестовой прокладкой при помощи трубки поджимается к фланцу сосуда. В сосуд заливается 1800 см<sup>3</sup> 30%-ной  $H_2SO_4$  и 450 г нитробензола, а в пористые стаканы вводят по 150 см<sup>3</sup> 40%-ной  $H_2SO_4$ . При электролизе в течение 7 час. пропускался ток в 60 а (плотность тока 20 а/дм<sup>2</sup>) при напряжении 3,4—4,6 в.  $T$ -ра электролита 80—85°. Подробно описана методика очистки продуктов электролиза и выделения  $p$ -аминофенола.

Н. Москвитин

**8711. Вибрирующий электрод с частотной и амплитудной стабилизацией.** Енсовский (Eine vibrierende Elektrode mit Frequenz- und Amplitudenstabilität. Jensovsky Lubor), Chem. Technik, 1956, 8, № 6, 360—361 (нем.)



Краткий обзор конструкций вибрирующих электродов с частотной и амплитудной стабилизацией. Показана возможность переделки полиграфического реле (телеграфное реле фирмы Сименс-Гальске) при конструировании вибрирующих электродов. А. Бабад-Захрияни

**8712. Быстрый прецизионный регистратор электропроводности.** Андерссон, Стенхаген, Мелландер (Rapid high precision conductivity recorder. Andersson Carl-Ove, Sten-hagen Einar, Mellander Olof), Acta chem. scand., 1955, 9, № 6, 1044 (англ.)

Прецизионный мостик Шедловского переделан в точный прибор для автоматич. записи сопротивления. Мостик питается от генератора звуковой частоты 1000 гц. Сигнал от мостика усиливается 3-каскадным усилителем с логарифмич. характеристикой. Усилитель предохраняет самопишущую систему от перегрузки. Усиленный сигнал выпрямляется и идет к самописцу с механизмом записи высокой точности. Чувствительность 2 : 100 000 (без появления собственных шумов схемы).

Д. Подгаечная

**8713. Электрод для потенциометрического микротитрования.** Фрид Б. И., Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1956, 7(10), 170—173

Описана конструкция микроэлектрода для потенциометрич. микротитрования, в котором индикаторный (ИЭ) и сравнительный (СЭ) электроды смонтированы вместе и электролитически соединены посредством заполненного насыщ. р-ром  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  или KCl промежуточной между двумя коаксальными стеклянными трубочками, из которых внутренняя служит держателем и изолятором для ИЭ. Обе трубки образуют внизу притертой друг к другу поверхности шлифа, предохраняющего р-р в промежуток от выливания или смешивания с р-ром в СЭ. Такое устройство не требует применения агар-агара и электродом можно пользоваться при повышенной т-ре. Электрод позволяет работать с объемом р-ра в 1 мл, титрование производится в пробирке с перемешиванием р-ра током  $\text{CO}_2$  или  $\text{N}_2$  и с применением бескрановой бюретки с пневматич. регулятором.

И. Зайденман

**8714. Практические указания по измерению pH.** Манасси (Nozioni pratiche sulla misura del pH. Manassi Virgilio), Galvanotecnica, 1956, 7, № 2, 37—47, Misure e regolaz., 1956, 4, № 2, 55—62; Chimica, 1956, 32, № 4, 149—156 (итал.) См. РЖХим, 1956, 28021.

**8715. Компенсационный pH-метр югославского производства.** Павчевич (Kompenzacioni PH-metar domaće izvedbe. Pavčević Vladimir), Kemija u industriji, 1954, 3, № 6, 183—185 (хорв.)

Описано устройство и приведена схема pH-метра, изготовленного сотрудниками технологич. факультета Загребского университета. Компенсационные измерения производятся с помощью хингидроонного, Pt-стеклянного и AgCl/Ag-стеклянного электрода. Прибор позволяет производить измерения pH с точностью  $\sim 0,005$ .

В. Сахаров

**8716. Измерение удельной поверхности минеральных частиц методом газовой проницаемости.** Симонидзака (氣體透過法による微粒表面積測定法について, 第2報, 下飯坂潤三), 日本鉱業會誌, Нихон когё кайси, J. Mining Inst. Japan, 1955, 71, № 808, 17—22 (япон.; рез. англ.)

Поверхность частиц определялась методом газовой проницаемости, причем по изменению размера частиц оценивался фактор их формы. Результаты измерений показали, что магнетит и хромит, по-видимому, должны иметь значительно большие значения фактора формы при 270 меш, чем многие другие минералы, такие, как типс, флюорит, галенит и пр. Поверхности тех же образцов минералов измерены по адсорбции азота по

методу БЭТ. Дан анализ применимости методов проницаемости и БЭТ для определения уд. поверхности.

Н. Москвитин

**8717. Миниатюрная камера для хроматографии на бумаге.** Эртель (Kleinkammer für Papierchromatographie. Oertel Georg W.), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 11, 251 (нем.)

Описана конструкция камеры для хроматографирования на спирально свернутой полоске фильтровальной бумаги с прокладкой из тонкого листа инертной относительно р-рителя пластмассы. Прибор предназначен для разделения смесей стероидов. В. Анохин

**8718. Аппарат для автоматического повышения полярности растворителя при распределительной хроматографии.** Робертс, Мейсон (Apparatus for automatically increasing solvent polarity in partition chromatography. Roberts Earl J., Mason Austin), Analyt. Chem., 1956, 28, № 6, 1063—1064 (англ.)

Аппарат для подачи смешанного р-рителя с изменяющимся составом для градиентного элюирования представляет стеклянную колонку, составленную из ряда секций, сообщающихся с атмосферой и между собой. Каждая секция заполняется порцией смешанного р-ра заданного состава с полярностью, возрастающей от нижних секций к верхним. При выпуске р-ра снизу колонки полярность его меняется или ступенчато (если возрастание полярности сопровождается снижением плотности, как, напр., у смеси бутанол-хлороформ), или непрерывно (если полярность и плотность меняются симбатно, как, напр., у бутанол-гексановой смеси). В. Анохин

**8719. Применение термисторных детекторов в газовой хроматографии.** Дайвис, Говард (The use of thermistor detectors in gas chromatography. Davis A. D., Howard G. A.), Chemistry and Industry, 1956, Apr., R25—R26 (англ.)

Краткий очерк применения термисторов для регистрации изменения состава фракций при газовой хроматографии с использованием  $\text{H}_2$  или  $\text{N}_2$  в качестве газоносителей. Указано на значение расположения термистора относительно концевое сечения колонки: термистор, помещенный близко от конца колонки, реагирует, главным образом на изменения теплопроводности газа а помещенный далее — на изменение теплоемкости.

В. Анохин

**8720. Приспособление для измерения спектра поглощения бумажных хроматограмм.** Эгер (An attachment for the measurement of the absorption spectra on paper chromatograms. Eger Ch.), Experientia, 1956, 12, № 1, 37—38 (англ.; рез. нем.)

Описано приспособление, позволяющее с помощью кварцевого спектрофотометра Бекмана, модель DU, производить измерение спектров поглощения бумажных хроматограмм (X). Между фотоэлементом и монохроматором спектрофотометра помещают металлич. прямоугольный ящик. В ящике имеются два отверстия на противоположных боковых стенках для прохождения луча света и одно отверстие сверху, в которое вставляют лентопротяжный механизм. Лентопротяжный механизм состоит из двух катушек, с помощью которых вручную производится перемещение X мимо измерительного окошка, и индикатора, показывающего расстояние, пройденное X.

Л. Абрамович

**8721. Шкала  $R_f$  для хроматографии на бумаге.** Хотта, Морисита (Rf定規の一考案, 堀田一雄, 森下宗司), ビタミン Bitamin, Vitamina, 1955, 8, № 5, 391—393 (япон.; рез. англ.)

Прямоугольный треугольник из прозрачной пластмассы, градуированный линиями, параллельными одному из катетов на единицы  $R_f$ , накладывается вершиной на исходную точку хроматограммы, которая по-

ворачивается так, чтобы граница фронта р-рителя легла на катет с отметкой 1. Каждая линия, пересекающая центр хроматографич. зоны, указывает соответствующее ей значение  $R_f$ . В. Анохин

**8722. Простое приспособление для автоматической расшифровки радиоактивно меченых бумажных хроматограмм и электрофореграмм с помощью световых импульсов.** Гавличек (Ein einfaches Lichtimpulsverfahren zur automatischen Auswertung von radioaktiv markierten Papierchromatogrammen und Elektropherogrammen MIR 507 а. Hawliczek F.), Anz. Österr. Akad. Wiss. Math.-naturwiss. Kl., 1955, 92, № 1—15, 59—63 (нем.)

Бумажная хроматограмма медленно протягивается часовым механизмом мимо щели в свинцовом экране, за которой расположено окошко торцевого счетчика. Импульсы от счетчика преобразуются в прямоугольные и вызывают вспышки маленькой неоновой лампочки, засвечивающие фотопленку, которая протягивается синхронно с хроматограммой мимо щели, освещаемой вспышками лампочки. На фотопленке изображается полоса, оптич. плотность которой регистрируется фотометром и может служить мерой радиоактивности соответствующих участков хроматограммы. В. Анохин

**8723. Газо-жидкостная хроматография. Измеритель плотности газа—новый аппарат для обнаружения паров в газовом потоке.** Мартин, Джеймс (Gas-liquid chromatography: the gas-density meter, a new apparatus for the detection of vapours in flowing gas streams. Martin A. J. P., James A. T.), Biochem. J., 1956, 63, № 1, 138—143 (англ.)

Подробно описана конструкция прибора, регистрирующего изменения плотности в потоке газа и основанного на принципе уравнивания динамич. напора потоков исследуемого газа и газа сравнения. Чувствительным элементом служит маленькая кювета, снабженная миниатюрным нагревателем и термопарой, включенная между каналами обоих потоков. При уравнивании плотности с обеих сторон в кювете устанавливается стационарная конвекция и термопара отмечает наибольшую  $t$ -ру; при нарушении равновесия  $t$ -ра, регистрируемая термопарой, снижается. Приводятся чертежи всех деталей конструкции и общего расположения прибора для газо-жидкостной хроматографии. В. Анохин

**8724. Простой аппарат для электрофореза на агаре и техника работы на нем.** Гирри (A simple agar-electrophoresis apparatus and technique. Giri K. V.), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 10, 232—233 (англ.)

Описано очень простое устройство из perspексового противня, заполненного гелем агара и покрытого стеклянной пластинкой, и двух цилиндрич. электродных сосудов, соединяющихся со слоем агара бумажными фитилями. Прибор предназначен для разделения белковых компонентов кровяной сыворотки, напр. при диагностич. медицинск. анализах, для исследования энзимов, антибиотиков, алкалоидов, гормонов и для иммунологич. анализов. Исходный образец наносится на полоску ( $20 \times 2$  мм) фильтровальной бумаги, которая накладывается на слой агара. При напряжении на электродах 300 в продолжительность разделения 3 часа, при 180—200 в 4 часа. В. Анохин

**8725. Ячейка для электрофореза, видоизмененная для определения меченых белковых фракций.** Хейн, Клегг, Кларк, Мак-Фарланд (Electrophoresis cells modified for determination of labeled protein fractions. Hein R. E., Clegg R. E., Clark T. J., McFarland R. H.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 4, Part 1, 544—545 (англ.)

Предлагаемая ячейка предназначена для комбинационного изучения белков методом электрофореза и методом меченых атомов. В отличие от ранее описан-

ного прибора (Hein R. E., Clegg R. E., Nucleonics, 1952, 10, 70—71), не пригодного для счета излучения  $\text{Ca}^{45}$ ,  $\text{C}^{14}$  и  $\text{S}^{32}$ , новая ячейка может быть использована для измерения активности этих мягких излучателей. Эта ячейка обладает, кроме того, большей разрешающей способностью. Н. Полянский

**8726. Фотоэлектрический счетчик центров конденсации, обладающий высокой точностью.** Поллак, О'Коннор (A photo-electric condensation nucleus counter of high precision. Pollak L. W., O'Connor T. C.), Geofis. pura e appl., 1955, 32, № 3, 139—146 (англ.; рец. нем.)

Описана новая модель «Ромос» счетчика центров конденсации, имеющая разборные кольцевые уплотнения и взаимозаменяемые детали. Уменьшение диаметра камеры Вильсона полностью устранило неустойчивость измерений световой интенсивности после адиабатич. расширения. Соответствующие замеры у двух счетчиков описанной конструкции отличаются в показаниях измерительного прибора не больше 1 деления. Л. А.

**8727. Межлабораторный обмен опытом по подсчету частиц угольной пыли на пластинках термопреципитатора.** Холдсуэрт, Прайс, Томлинсон (Inter-laboratory checks on the counting of coal dust particles on thermal precipitator slides. Holdsworth J. F., Price F., Henley, Tomlinson R. C.), Brit. J. Appl. Phys., 1954, Suppl. № 3, S96—S101 (англ.)

Описаны опыты, проведенные в медицинских и угольных лабораториях для сравнения результатов, полученных различными наблюдателями в различных лабораториях при подсчете частиц угольной пыли осевших на пластинках термопреципитатора. Серьезные расхождения в результатах будут устранены регулярными межлабораторными обменами. Эти обмены должны также улучшить методы счета частиц.

Резюме автора

**8728. Водяная конденсационная камера для подсчета ядер в аэрозолях.** Сондерс (Cloud chamber for counting nuclei in aerosols. Saunders Bernard G.), Rev. Scient. Instrum., 1956, 27, № 5, 273—277 (англ.)

**8729. Исследование электро-аэрозолей.** Шюц («Messungen an Elektro-Aerosolen». Schütz A.), Schwebstofftechn. Arbeitstag, 1955, Mainz., 1955, 30—35 (нем.)

Изучены туманы, образующиеся при распылении физиологич. р-ра NaCl в форсунке Кюстера—Вартеля. Капельки тумана вводились в ультрамикроскопич. кюветку, через которую пропускалась вода из термостата для устранения конвекционных токов. При помощи зачерненных электродов в кюветке создавалось горизонтальное электрич. поле. По фотоснимкам движущихся капелек определялись известным способом размеры и заряды капелек. Кривые распределения по радиусам  $r$  капелек при давлениях в форсунке 3 и 5 атм имели максимумы соответственно при  $r = 0,6$  и  $0,5 \mu$ ; частиц  $r > 2 \mu$  было  $\sim 5$  и  $< 1\%$ . Кривые распределения по заряду в обоих случаях довольно сходны, средняя величина заряда равнялась  $6e$  ( $e$  — элементарный заряд). Незаряженных капелек в обоих случаях было соответственно 13 и 8 %. Отрицательно заряженных капелек было на 5% больше, чем положительно. При наложении на форсунку напряжения в 15 или 30 кВ % грубодисперсных капелек уменьшился, средний заряд капелек увеличился до  $\sim 30e$ , причем кривые распределения по заряду имели резко выраженный максимум при  $20e$ , а число незаряженных капелек упало до 2%. Положительно заряженных капелек было вопреки ожиданиям на 10—15% больше, чем отрицательно заряженных. Н. Фуке

**8730. Получение прозрачных профилей частиц пыли для автоматического счета частиц.** Гамильтон, Фелле (The production of transparent profiles of dust particles as an aid to automatized particle counting. Hamilton R. J., Phelps B. A., Brit., J. Appl. Phys., 1956, 7, № 5, 186—188 (англ.).

С целью получения изображения частиц в одной плоскости при автоматич. счете частиц в оптич. микроскопе с высокой разрешающей способностью и соответственно малой глубиной фокуса предложено на покрывное стекло с пылевым осадком напылять в вакууме металл. пленку под прямым углом к поверхности. В результате в металл. пленке получается «негативное» изображение пылинки. После этого частицы удаляются струей сжатого воздуха, направленной под очень малым углом к поверхности стеклянной пластинки. Полученная пленка может просматриваться либо в проходящем свете — и тогда видны светлые проекции частиц на темном фоне, либо в отраженном свете, в котором следы частиц видны как темные участки на светлом фоне. Для автоматич. счета частиц наиболее благоприятно изображение частиц в проходящем свете при толщине пленки, поглощающей 90% или более света. С. Янковский

**8731. Новый фотоэлектрический колориметр для медицинских, биологических и химических исследований.** Ширмер (Ein neues photoelektrisches Kolorimeter für medizinische, biologische und chemische Untersuchungen. Schirmer H.), Feingerätetechnik, 1956, 5, № 3, 133—134 (нем.).

Описание принципа действия различных колориметрич. приборов для субъективного и объективного анализа. Производится сравнительная оценка приборов, работающих как по методу непосредственного определения величины экстинкции, так и по дифференциальной схеме. Рассматриваемый фотоколориметр работает по дифференциальной схеме с оптич. компенсацией. Указывающий прибор — зеркальный гальванометр со шкалой длиной 1000 мм. Излучатель — лампа накаливания, находится вне прибора, что облегчает ее замену для обеспечения требуемой спектральной характеристики. Набор светофильтров находится на вращающемся барабане револьверного типа. В качестве приемников излучения используются селеновые фотоэлементы. Длина кювет 5, 10, 20 и 40 мм. М. Людмирский

**8732. Аппарат для определения присутствия малых количеств окиси углерода в воздухе.** Вейхерт, Колаковская (Aparat do oznaczania malych ilosci tlenku węgla w powietrzu. Weychert Stefan, Kołakowska Hanna), Prace Centr. inst. ochrony pracy, 1955, 5, № 3, 17—32 (польск.; рез. рус., англ., франц.).

Действие аппарата для определения малых (0,001—0,05%) кол-в СО, содержащихся в воздухе, основано на измерении тепла, выделяющегося при р-ции окисления СО в СО<sub>2</sub>. При указанных конц-ях СО повышение т-ры газов в реакционной камере составляет 0,09—4,6°. Основной частью аппарата является реакционная печь в виде трубы с Pt-катализатором, обогреваемой электронагревателем до 250° (оптимальная т-ра действия контакта). Газовая смесь нагревается в начале печи и затем поступает в реакционную камеру (участок печи с выравненной т-рой газов), окруженную вакуумной посеребренной рубашкой. Т-ра газов измеряется в двух точках: непосредственно перед поступлением в реакционную камеру и внутри камеры. По разности т-р судят о содержании СО в испытуемом воздухе. Установлено кол-во газовой смеси, необходимой для сжигания, оптимальная т-ра процесса, скорость движения газов, а также влияние этих параметров на результаты измерений. Н. Москвитин

**8733. Об отдаче селективного пневматического анализатора.** Мори (On the response of selective

pneumatic detector. Mori Kazuo), J. Scient. Res. Inst., 1955, 49, Dec., 290—302 (англ.).

Изучается отдача, т. е. изменение величины давления газа внутри кюветы селективного газоанализатора при изменении интенсивности ИК-радиации, падающей в единицу времени на единицу поверхности кюветы. Выведена приближенная ф-ла, связывающая величину отдачу анализатора с размером кюветы, абсорбционным коэфф., теплоемкостью и теплопроводностью анализируемого газа, а также с частотой модуляции падающей ИК-радиации. При этом показано, что оптимальная величина длины кюветы при частоте модуляции радиации 50 гц составляет для СО<sub>2</sub> 4 мм и что отдача обратно пропорциональна частоте модуляции. Отдача растет с ростом коэфф. поглощения анализируемого газа. Добавление к исследуемому газу Ar или Ne снижает отдачу тем больше, чем больше теплопроводность прибавляемого газа. Полученные таким образом закономерности подтверждаются экспериментально для кювет газоанализатора с окошками из кварца и NaCl, наполняемых СО<sub>2</sub>. В. Лыгин

**8734. Заметка о пластмассовом вкладыше, позволяющем приспособить бекмановскую пирексовую кювету для микроанализа.** Хейли, Мак-Кормик, Диккинсон (A note on a plastic insert for adapting Beckman corex cells to microanalysis. Haley Thomas J., McCormick W. G., Dickinson R. W.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, 45, № 6, 428 (англ.).

Для уменьшения объема бекмановской пирексовой кюветы (3 мл) применен вкладыш из тефлона. Внешние размеры и внутренний объем отверстия вкладыша, зависящий от ширины раскрытия щели, подбирается для каждого типа кювет экспериментально. В. Лыгин

**8735. Рентгеновский абсорбиометр для определения тетраэтилсвинца в бензине.** Браун, Уир (An X-ray absorptiometer for the determination of tetraethyl lead in petrol. Brown J. E., Weir R. J.), J. Scient. Instrum., 1956, 33, № 6, 222—225 (англ.).

Сконструирована компактная рентгеновская установка для определения тетраэтилсвинца (I) в бензине путем измерения абсорбции рентгеновского излучения. Рентгеновская трубка типа Ферранти В 100 работает в режиме 25 кв и 200 ма. Высоковольтная ячейка состоит из 25-кв генератора, описанного ранее (Crouch J. W., Overton B. R., Mullard Research Report, № 128), который обеспечивает стабильность интенсивности излучения трубки до ±0,3%. Регистрация излучения осуществляется фосфором и фотоумножителем. Цилиндрич. объектодержатель диам. ~20 и толщиной стенок ~5 мм изготавливается из 5%-ного силумина. Его положение относительно трубки фиксируется пружинным фиксатором с точностью ±0,8 мм. Установка позволяет определять конц-ю I в бензине 0—1,5 мл/л с точностью ±0,005 мл/л. Приведена подробная электрич. схема абсорбиометра. А. Бабад-Захриян

**8736. Новый прибор для титрования растворов.** Кунджини-Пулига (Un nuovo apparecchio per titolare soluzioni. Quignini Puliga E.), Elettrofizzazione, 1955, № 9, Elettrochimica, 77—78 (итал.).

В отличие от мостика Кольрауша в новый прибор введен вместо реохорда автотрансформатор со скользящим контактом. Сосуд для титрования снабжен механич. мешалкой и графитовыми электродами. Индикатором равновесия мостика служит осциллограф. Ошибка определения ±0,5%. Н. Кремер

**8737. Простой прибор для гидрирования с применением встряхивания.** Эсток (Simple hydrogenation shaker. Estok George K.), Chemist Analyst, 1956, 45, № 1, 27 (англ.).



Прибор, смонтированный на двух лабор. штативах, состоит из колбы, горловина которой зажата между поверхностями двух деревянных или металлических блоков. Верхний блок закрепляется на горизонтальной оси — качалке, вставленной в деревянные подшипники, закрепленные на стойках штативов. Широкая проволочная корзинка, охватывающая снизу колбу, жестким поводком связана с кривошипом, приводимым во вращение электромотором, укрепленным на одной из стоек штатива.

Н. Москвитин  
8738. Мешалка для работы под давлением. Шелман, Магерлейн (Stirrer assembly for use under pressure. Schellman Vernell R., Magerlein Barney J.), *Analyt. Chem.*, 1956, 28, № 8, 1359—1360 (англ.).

Описано уплотнение оси мешалки для стеклянной аппаратуры. Стеклянная ось имеет в средней части сферич. утолщение, входящее в полусферич. внутренний шлиф сосуда. Избыточное давление внутри сосуда ( $\leq 1,4$  атм) прижимает расширение оси к шлифу и создает уплотнение. Смазка шлифа — силиконовое масло.

А. Бабад-Захряпин  
8739. Об одном методе экспериментирования в условиях, исключающих наличие и попадание кислорода воздуха. Рокки Е. С., *Тр. Ленингр. текстильн. ин-та*, 1954, № 5, 117—119

Предложен простой метод проведения эмульсионной полимеризации и различных хим. экспериментов в условиях, исключающих соприкосновение с внешней средой и дающих возможность проводить р-цию в среде любого газа. С этой целью предлагается использовать склянки с резиновыми пробками для пенициллина. В эту склянку или в любой сосуд, закрытый такой пробкой, можно ввести с помощью шприца нужные р-ры или газы, не нарушая герметичности сосуда.

З. Роговин  
8740. Регулирование течения воды. Таррант (Controlled water flows. Tarrant G. T. P.), *J. Scient. Instrum.*, 1955, 32, № 5, 191—192 (англ.).  
Описан металлический кран, позволяющий регулировать скорость течения воды в диапазоне 0,02—46 см<sup>3</sup>/сек. Кран состоит из обоймы и вывинчиваемого в нее вкладыша. Вдоль вкладыша выфрезерованы 4 наклонных паза, имеющих максим. глубину на конце вкладыша и исчезающих за несколько мм до конца нарезки. Благодаря этому при полностью завинченном вкладыше вода просачивается в систему через неплотности в нарезке, а при сильно вывинченном вкладыше проходит через пазы. Избыточная вода источника переливается через край 90-см трубки и выходит через отводную трубу.

Л. Абрамович  
8741. Обеспечение постоянного напора воды в лабораторных водоструйных насосах. Павлика, Хромечек (Zajištění stálého tlaku vody pro laboratorní proudové vývěvy. Pavelka F., Chromček R.), *Chem. průmysl*, 1954, 4, № 2, 65—66 (чеш.).

Для обеспечения постоянного разрежения в эвакуируемой системе, не зависящего от изменений напора воды в водопроводной сети, лабор. водоструйные насосы (ЛВН) присоединяют не к водопроводным кранам, а к устройству, состоящему из резервуара емк. 70 л и водяного насоса с электродвигателем. Насос подает воду из резервуара в ЛВН по трубам, откуда вода стекает обратно в резервуар. Т-ра циркулирующей воды постепенно повышается вследствие разогревания насоса. Поэтому в резервуар добавляют воду из водопровода, избыток которой самотеком удаляется в водослив.

К. Клейнер  
8742. Установка для определения электрическим методом влажности нефтепродуктов, содержащих электролит. Гурок Г. А., *Уч. зап. Моск. обл. пед. ин-та*, 1955, 33, 239—253

Описан прибор для определения диэлектрич. проницаемости и коэфф. абсорбции неполярных жидкостей, работающий по принципу лехеровой системы.

Н. Чудинова  
8743. Ртутный клапан для увеличения напора газов, получаемых в аппаратах Киппа. Перонич (Supra cu mercur pentru marirea presiunii gazelor produse in aparatul kipp. Petrovici C.), *Rev. chim.*, 1956, 7, № 6, 370 (рум.; рез. русс., нем.)

Описан ртутный затвор, который дает возможность с помощью аппарата Киппа получать газы при более высоком давлении, чем обычно, и достаточном для полярографии.

Резюме автора  
8744. Механическая лабораторная ступка. Фирих (Mechaniczny młódzierz laboratoryjny. Firich Jacek), *Przegl. odlewn.*, 1956, 6, № 3, 79—80 (польск.).

Предложена конструкция механич. лабор. ступки для измельчения руд, сплавов, шлаков и т. п. Длительность измельчения средней лабор. пробы с начальным размером зерна 1—2 мм до получения среднего размера  $\sim 0,2$  мм составляет 15—20 мин.

Т. Амбруш  
8745. Прибор для дистилляции воды «Fontavapor». Бесарабич (Aparat za destilaciju vode «Fontavapor». Besarabie Svetomir), *Farmas. glasnik*, 1955, 11, № 5-6, 197—198 (хорв.).

Описан прибор для дистилляции воды, изготовленный из стекла пирекс. Производительность аппарата 3—5 л дистилл. воды в час. Потребляемая мощность 0,7 кВт на 1 л дистилл. воды. Качество воды удовлетворяет требованиям Швейцарской фармакопей.

Н. Любощиц  
8746. Прибор для непрерывного контроля чистоты жидкостей по разности температур отгонки легкой и тяжелой фракции. Аэров М. Э., Зеленцова Н. П., *Завод. лаборатория*, 1956, 22, № 6, 739—740

Прибор состоит из двух последовательно соединенных ректификационных полумикролонн непрерывного действия. Каждая колонна состоит из ректификационной секции длиной 320 и диам. 10 мм, нижняя часть которой соединена с кубом, а верхняя — со сборником дистиллата. Отбор дистиллата и кубовой жидкости регулируется глубиной погружения проволоч, вставленных в капилляры. Колонна заполнена насадкой в виде колец, намотанных из проволоки. Анализируемый продукт непрерывно поступает в среднюю часть колонны. В дистиллат отбирается фракция в кол-ве, соответствующем содержанию легких примесей в продукте. Прибор позволяет записывать результаты на самопишущий потенциометр. На описанном приборе определялась чистота изопропилбензола при скорости перегонки 40 мл/час. Т-ра измерялась термометрами.

Н. Москвитин  
8747. Колба для перегонки высококипящих жидкостей. Будзисhevский (Kolba do destylacji cieczy wysokowrzęcych. Budziszewski Aleksander), *Roczn. Chem.*, 1956, 30, № 1, 317—319 (польск.; рез. англ.)

Для предупреждения затруднений при перегонке высококипящих жидкостей, связанных с большой толщиной слоя в круглодонной колбе, такую колбу сильно сплюсывают снизу, а в горловине укрепляют каплеуловитель в виде 3 пластинок с отверстием. Колба специально предназначена для очистки H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

S. Chudzyński

8748 Д. Инструментальные исследования в пламенной спектроскопии. Бойке (Instrumental studies in flame spectrophotometry. Boycks Edward Charles. Doct. diss. Univ. Wisconsin, 1955), *Dissert. Abstr.*, 1955, 15, № 12, 2395 (англ.)

8749 Д. Исследование дистилляционной колонны с вращающимися концентрическими трубками. Берри (A study of the uses of the rotating concentric-

tube distillation column. Burris William Alan. Doct. diss. Univ. Florida, 1955), Dissert. Abstr., 1955, 15, № 12, 2407 (англ.)

**8750 П. Высоковакуумный диффузионный насос.** Мёйх (Hochvakuum-Diffusionspumpe. Mönch Cünther). Пат. ГДР 10365, 5.09.55

Предложена конструкция высоковакуумного диффузионного насоса, отличающаяся тем, что сток сконденсированного пара в кипятильник осуществляется через кольцевое пространство между наружной стенкой и трубкой, по которой пары из кипятильника поступают к соплам. Для предотвращения нагрева конденсата парами предусмотрена теплоизолирующая вакуумная рубашка. Отделение кипятильника от форвакуума осуществляется манометрич. затвором, образуемым стекающим конденсатом из-за наличия на его пути кольцевых сужений. Л. Абрамович

**8751 П. Термостат. Вобзер** (Thermostat. Wobser Rudolf). Пат. ГДР 7544, 29.07.54

Термостат состоит из цилиндрич. сосуда с двойными стенками. Охлаждающая жидкость проходит через противоточный теплообменник (ПТ) и поступает через сопло, расположенное по касательной у дна термостата, создавая хорошее перемешивание. Жидкость, выходящая из верхней части термостата, подается в термостатируемый прибор, а затем поступает в ПТ и подогревает охлаждающую жидкость. ПТ состоит из вставленных коаксиально одна в другую трубок, изогнутых в спираль, обвивающую внутренний резервуар термостата. В резервуар термостата опущены электрич. нагреватель, контактный и измерительный термометры. И. Соколова

**8752 П. Измерение влажности** (Measurement of moisture) [Imperial Trust for the Encouragement of Scientific & Industrial Research]. Англ. пат. 732 969, 6.07.55

Влагодчувствительным элементом (ВЭ) служит анодированная Al-проволока, покрытая тонким слоем графита. Измеряется проводимость или емкость между Al и графитом, изменяющиеся в зависимости от кол-ва влаги абсорбированным слоем. Проводимость измеряется при помощи моста, в котором несбалансированный ток усиливается пушпульным усилителем. При измерении емкости ВЭ питается от батареи через прерыватель. Разрядный ток ВЭ подается на измеритель, отклонение которого пропорционально емкости. Описана конструкция установки с регулируемой влажностью для калибровки ВЭ. А. Бабад-Захранин

**8753 П. Аппарат для собирания ртути. Бланк** (Quecksilbersammelgerät. Blank Otto). Пат. ГДР 10684, 25.10.55

Предложен стеклянный аппарат для отделения ртути от жидкостей, смешанных с ртутью. Конструкция аппарата напоминает делительную воронку с смонтированным в нее лабиринтом из трех концентрич. стеклянных трубок. А. Лошманов

См также: Контрольно-измерительные приборы 7460, 7462, 10739. Измерение теплопроводности газов 7385. Анализ органич. продуктов 8566. Прибор для регистрации результатов электрофореза на бумаге 2292Бх, 2293Бх. Однократный фотометр 2294Бх. Измерение релаксации напряжений резины 9767. Испытание пенящихся резины 9792. Вискозиметр 9821

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

### ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы: В. И. Елинек, В. Д. Матвеев,  
Н. А. Ширяева

**8754. Применение электроэнергии в химической промышленности СССР.** Жаворонков Н. М., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 22, 163—174

Приведены данные по применению электроэнергии в СССР для произ-ва удобрений  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaOH}$  и  $\text{Cl}_2$ , а также в других областях хим. промышленности. Н. Ширяева

**8755. Термическая обработка минерального сырья.** Шаррен (Traitement thermique des matières minérales. Charrin V.), Chaleur et ind., 1956, 37, № 371, 170—176 (франц.)

Обзор методов термич. обработки минер. сырья (силикаты, руды), применяемых во Франции. З. Хаймский

**8756. Новые перспективы развития производственной техники.** Грейлинг (Neue Perspektiven der Verfahrenstechnik. Greiling Walter.), Chem. Ind., 1956, 8, № 6, 283—285 (нем.)

Кратко рассмотрены перспективы развития следующих произ-в: получения газа газификацией любых углей и горючих сланцев под давлением, получения кокса, переработки горючих сланцев разнообразных составов на масла и другие продукты, получения разнообразных высокосортных алифатич. и ароматич. углеводородов (синтез Фишера—Тропша), получения пресной

воды из соленой электролизом с избирательными мембранами, электролиза воды под давлением. Отмечены преимущества технологич. процессов, проводимых в псевдооживленном слое. В. Семенова

### ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Редакторы: В. И. Елинек, В. Д. Матвеев,  
Н. А. Ширяева

**8757. Неорганическая химическая технология. Природное горючее для атомных реакторов.** Исино, Тамура (無機工業化學. 原子炉燃料. 石野俊夫, 田村英雄), 化學, Катаку, Chemistry (Japan), 1956, 11, № 6, 10—13 (япон.)

Обзор.

**8758. Металлы для атомной техники.** Энгландер, Стор (Les métaux du génie atomique. Englander M., Stohr J. A.), Chimie et industrie, 1956, 75, № 2, Suppl. 53—60 (франц.)

Обзор. Ядерное топливо, топливное сырье, конструкционные металлы, жидкие металлы. Библ. 24 назв. Приведены также рефераты 5 докладов на Женевской конференции. Ю. Михайленко

**8759. Новые данные о производстве урана.** (More uranium secrets can now be told.—), Chem. Engng, 1956, 63, № 5, 124, 126 (англ.)

Сообщение о технологич. схеме получения U из фторидских фосфоритов с помощью ионообменных смол.

Урановые комплексы лучше адсорбируются из серно-кислотных р-ров анионообменными смолами, нежели катионообменными. Процесс адсорбции в сильноосновных смолах идет по схеме: руда выщелачивается в разб.  $H_2SO_4$  (к-та) в присутствии  $MnO_2$ ; пульпа фильтруется и очищается противоточной декантацией. Фильтрат поступает в ионообменные колонки, в которых комплексный U-ион адсорбируется вместе с анионами:  $V.Mo$ , сульфатного комплекса Fe, хлората, кобальтидцианида и анионами полиитионата, которые отделяются от U при последующих экстракциях. Однако кобальтидцианиды, полиитионаты и молибдаты не до конца удаляются экстракцией. Они накапливаются в смоле, уменьшая ее производственную мощность. Их удаляют промывкой смолы р-ром  $NaOH$ . Оставшийся в смоле U вымывают смесью  $NH_4NO_3$  с  $HNO_3$  или  $H_2SO_4$  с  $NaCl$ . Вымытый U колич. осаждается в виде диурата нейтр-цией элюата при помощи  $NH_4OH$  или  $MgO$ . Описанные процессы производят в колонках 2—2,5 м диаметром и высотой от 3,6 м и выше. Операции автоматизированы.

И. Зимаков  
8760. Извлечение урана из руд. Мервин Г., Анчерч Т., Гринлиф Е., Бларком Е. Ван, Мэрфью А. В кн.: Химия ядерного горючего (Докл. ин. ученых на Междунар. конференции по мирному использованию атом. энергии, Женева, 1955). М., Госхимиздат, 1956, 91—101

Обзор. Первые руды в основном разлагаются конц. к-тами, вторичные — щелочами (включая  $Na_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$ ,  $(NH_4)_2CO_3$ ). Выбор метода разложения зависит от состава пустой породы. При кислотном разложении с увеличением продолжительности, ростом т-ры (20—90°), увеличением размера частиц от 10 до 20 меш процент извлечения U плавно возрастает. Применение окислителей способствует повышению выхода U; наиболее экономически выгодно применение  $MnO_2$  в кол-ве 4,5 кг на 1 т руды. При щел. разложении влияние перечисленных факторов аналогично. При переработке U-руд вызывает затруднение сгущение и фильтрование лиственных осадков. В настоящее время выпущены новые хим. флокулирующие агенты, улучшающие отстаивание пульпы после выщелачивания. Выделение U из пульпы или р-ров выполняется по одному из следующих способов: хим. осаждение используется при переработке руд, дающих легко осветляемые р-ры (в основном осаждение щелочью из бикарбонатных р-ров); ионный обмен при неподвижном ионите (при извлечении U из осветленных сернокислых р-ров); ионный обмен при подвижном ионите; экстракция органич. р-рителями (извлечение U из фосфорнокислого р-ра).

Л. Херсонская  
8761. Карбонатное выщелачивание урановых руд. Стефенс Ф. М. (мл.), Макдональд Р. Д. В кн.: Химия ядерного горючего (Докл. ин. ученых на Междунар. конференции по мирному использованию атом. энергии, Женева, 1955). М., Госхимиздат, 1956, 40—58

Обзор. В США используются 3 варианта карбонатного выщелачивания предварительно окисленных урановых руд. 1. Руды типа карнитита с высоким содержанием V вначале обжигают с  $NaCl$  (при 600—850°), а затем выщелачивают карбонатными р-рами (з-д КАЭ, Монтиселло, штат Юта). 2. Необожеженную руду обрабатывают водн. р-рами  $Na_2CO_3$  и  $NaHCO_3$  при атмосферном давлении (з-д компании «Анаконда консп. майнинг», Грантс, штат Нью-Мексико). 3. Необоженные частично окисленные или первичные руды (урановая смоляная руда, уранинит) обрабатывают водн. р-рами  $Na_2CO_3$  и  $NaHCO_3$  при повышенной т-ре в присутствии окислителей ( $KMnO_4$  и  $O_2$  воздуха) (гидрометаллургич. з-д «Эльдорадо майнинг энд рифайнинг лимитед», Биверлодж, Канада). Рассмотрены технологич. схемы, применяемые на з-дах. Библ. 9 назв. Л. Херсонская

8762. Кислотное выщелачивание урановых руд под давлением. Грей П. М. Дж. В кн.: Химия ядерного горючего (Докл. ин. ученых на Междунар. конференции по мирному использованию атом. энергии, Женева, 1955). М., Госхимиздат, 1956, 102—111  
Рассмотрены методы, предусматривающие наименьший расход реагентов для кислотного выщелачивания урановых руд, таких как  $H_2SO_4$  и окислителей. Проводилось выщелачивание под давлением давидитового концентрата и руды, содержащей уранил, ассоциированный с сульфидами Fe и Cu, а также с кремнистой сланцевой породой. Выщелачивание давидитового концентрата при 150° и рабочем давл. ~ 7 атм дало возможность уменьшить расход  $H_2SO_4$  в 3 раза (по сравнению с выщелачиванием при атмосферном давлении), сократить продолжительность процесса и снизить конц-ию  $TiO_2$  и  $Fe_2O_3$  в р-ре (<0,05 г/л и ~3 г/л вместо 1 г/л и >50 г/л соответственно). При обработке сульфидной руды под давлением образуется  $H_2SO_4$ , которой и вскрывается руда. С увеличением парц. давления  $O_2$ , т-ры и продолжительности возрастает извлечение  $U_3O_8$ . Процесс идет значительно быстрее, чем при атмосферном давлении, выщелачивание более селективно, требуется меньшая степень измельчения руды (только 60% руды необходимо измельчить до — 200 меш). Высокое извлечение U (95%) достигается при 140° и 2-часовой продолжительности, либо при 180—200° и выщелачивании в течение 1 часа; парц. давление  $O_2$  2,8—3,2 атм.

Л. Херсонская  
8763. Извлечение урана из фосфатов методом экстракции растворителем. Лонг Р. С., Эллис Д. А., Бейлс Р. Г. В кн.: Химия ядерного горючего (Докл. ин. ученых на Междунар. конференции по мирному использованию атом. энергии, Женева, 1955). М., Госхимиздат, 1956, 7—16

Рассмотрена технологич. схема процесса экстракции U из технич. фосфорной к-ты (получающейся при обработке  $H_2SO_4$  фосфатных руд из штата Флорида), состоящая из обработки р-ра  $H_3PO_4$  (1000 л технич.  $H_3PO_4$ , содержащей 30%  $P_2O_5$  и 115 г  $U_3O_8$ ) 1—2%-ным р-ром алкилпирофосфата в керосине, разделения фаз, извлечения U из р-ра в виде фторида осаждением 48%-ным р-ром  $NH_4F$  (окончательный выход 109 г в пересчете на  $U_3O_8$ ) и возвращения в цикл р-рителя с добавлением соответствующего кол-ва свежего р-рителя. Рассмотрен также процесс, позволяющий извлекать 80% U из суперфосфата. Процесс состоит из операций. 1. Добавление  $HNO_3$  (2,7 кг/т руды) при начальном введении к-ты в произ-ве суперфосфата. 2. Извлечение U из суперфосфата после «созревания» путем перколяционного выщелачивания 1—2%-ным р-ром октилпропионовой к-ты в гексане при соотношении экстрагента и руды 1 : 1. 3. Вымывание свежим гексаном октилпирофосфорной к-ты, поглощенной твердым в-вом. 4. Отгонка гексана нагреванием твердого в-ва при <80°. 5. Извлечение U из р-ра октилпирофосфорной к-ты.

Л. Херсонская  
8764. Экстракция растворителем. Клеммер, Розенбаум, Росс (Solvent extraction. Cle mmer J. B., Rosenbaum J. B., Ross J. R), Mining Rev., 1956, 58, № 4, 6—9 (англ.)

В США на опытно-з-де, пущенном в 1954 г., U экстрагируют из сернокислых р-ров р-ром додецилфосфорной к-ты в керосине (К). Экстрагент получают, суспендируя в К 1 моль  $P_2O_5$  и 2 моли  $C_{12}H_{25}OH$ . Образующийся пирофосфат нагреванием с разб.  $HCl$  (к-та) гидролизуют, переводя его в орто-форму. Продукт разбавляют К до 0,1 М конц-ии. При более высоких конц-иях селективность экстрагента снижается. Эффективная экстракция (Э) обеспечивается 2-10-кратным избытком органич. фазы в зоне контактирования. Это достигается рециркуляцией экстрагента



(фактич. соотношение объемов водн. и органич. р-ров  $\sim 5-6:1$  при большой скорости циркуляции водн. фазы по сравнению с органич.); рН исходного р-ра или пульпы  $\leq 1$ ; оптимальная т-ра при процессе Э  $20-30^\circ$ . V, Al, Fe<sup>2+</sup> практически не экстрагируются, Mo и Th переходят в органич. фазу, но легко из нее выделяются. Экстрагируется также Ti. Э ведут по противоточной схеме в смесителях-отстойниках. Эта аппаратура пригодна и для процесса регенерации. Защитным покрытием для оборудования служит неопрен, коммуникации выполнены из неопрена и титановых труб, рабочее колесо центробежного насоса и диафрагменные насосы — из нержавеющей стали (типа 316). Одностадийная Э дает 95% извлечения U, двухстадийная  $>99\%$ . Регенерацию осуществляют 10 M HCl (к-та) при комнатной т-ре. Освобождающийся органич. реагент возвращают в цикл. Большую часть ( $\sim 80\%$ ) HCl (к-та) отделяют путем дистилляции от  $UO_2Cl_2$  и вновь используют для процесса регенерации. Из остатка аммиаком осаждают U. Промытый осадок прокалывают в течение 1 часа при  $500^\circ$ . Производительность з-да по кол-ву р-ра, идущего на Э, составляет 680 л/час. Приведены величины потерь реагентов на единицу продукции. Дан примерный расчет оборудования на суточный выпуск 450 кг  $U_3O_8$ .

Л. Херсонская  
8765. Обзор процессов разделения. Лавровский С. В. кн.: Химия ядерного горючего (Докл. ин. ученых на Междунар. конференции по мирному использованию атом. энергии, Женева, 1955). М., Госхимиздат, 1956, 153—173

Обзор основных способов регенерации ядерного горючего, обеспечивающих полное его использование. Рассмотрены следующие методы регенерации и очистки ядерного горючего: осаждение, полный обмен, фракционная перегонка и пирометаллургия. процессы. Библ. 12 назв.

Ю. Петровский  
8766. Переработка реакторного горючего и материалов оболочки методом экстракции растворителями. Куллер Ф. Л. В кн.: Химия ядерного горючего (Докл. ин. ученых на Междунар. конференции по мирному использованию атом. энергии, Женева, 1955). М., Госхимиздат, 1956, 258—308

Рассматриваются следующие вопросы: 1. Ядерное горючее и требования к процессу регенерации. Рассмотрены: природа ядерного горючего, для которого разработаны технологич. схемы хим. процессов; время до начала переработки, необходимое для распада радиоактивных загрязнений; загрязнение продуктами деления и очистка делящегося материала и материала для произ-ва вторичного горючего от их дочерних продуктов, получаемых при нейтронном облучении. 2. Схемы технологич. переработки. Представлены хим. схемы для регенерации делящихся материалов и материалов для произ-ва вторичного ядерного горючего путем экстракции р-рителем. 3. Вспомогательные процессы: регенерация р-рителя, удаление йода и методы выделения делящихся материалов. 4. Оборудование. Обзор типов аппаратов, использованных для экстракции р-рителем. Общие соображения о проектировании оборудования для радиохимич. процессов и удаления отходов. Библ. 23 назв. В. Шацкий

8767. Отделение гафния от циркония путем селективного получения окиси циркония из смеси паров хлоридов. Пракаш Брам, Сундарам С. В. кн.: Химия ядерного горючего (Докл. ин. ученых на Междунар. конференции по мирному использованию атом. энергии, Женева, 1955). М., Госхимиздат, 1956, 523—532

Произведены термодинамич. расчеты для р-ций  $ZrCl_{4(газ)} + O_2 \rightleftharpoons ZrO_2 + 2Cl_2$  (1) и  $HfCl_{4(газ)} + O_2 \rightleftharpoons HfO_2 + 2Cl_2$  (2) в интервале  $500-1200^\circ$ ; при  $1000^\circ$  для

р-ции 1  $\Delta F = -30900$ ,  $K_p = 2,02 \cdot 10^5$ ;  $P_{Cl_2}/P_{O_2} = 4,5 \cdot 10^2$ ; для р-ции 2  $\Delta F = +52540$ ;  $K_p = 9,55 \cdot 10^{-10}$ ;  $P_{Cl_2}/P_{O_2} = 3,0,9 \cdot 10^{-5}$ . Установлено, таким образом, что из смеси  $ZrCl_4$  и  $HfCl_4$  воздействием  $Cl_2$  и  $O_2$  можно селективно выделить  $ZrO_2$ . На опытной установке хлорид получали хлорированием карбида Zr при  $500^\circ$ . Продукт, кроме Hf, содержал (в %): Si 0,1, Ti 0,06 и Fe 0,18. Si и Ti отделяли методом фракционной дистилляции. Хлорид, содержащий (в %): Si 0,01, Ti 0,002 и  $HfO_2$  2,54 (в расчете на  $ZrO_2 + HfO_2$ ), возгоняли и вместе с током сухого  $Cl_2$  направляли в печь, где он вступал в р-цию со смесью  $Cl_2$  и  $O_2$ . При  $Cl_2 : O_2 = 1,2$ , т-ре  $800^\circ$  и продолжительности 1 час осадок содержал 1,4% Hf, а летучий продукт — 25% Hf. Выход  $ZrO_2$  составлял 90—97%. Аналогич. результаты были получены при изменении в широких пределах  $T_{Cl_2}/P_{O_2}$  и т-ры. Библ. 20 назв.

Л. Херсонская  
8768. Методы отделения циркония от гафния и их применение в технологии. Хадеусел Ф., Хатчен Дж. М. В кн.: Химия ядерного горючего (Докл. ин. ученых на Междунар. конференции по мирному использованию атом. энергии, Женева, 1955). М., Госхимиздат, 1956, 533—550

Рассмотрены методы: фракционной дистилляции комплексных соединений, образуемых тетрагидридами Zr и Hf с  $POCl_3$ ; фракционной дистилляции алколятов; хроматографии. разделения на бумаге; катионо-обменный; метод экстракции из р-ра с использованием трибутилфосфата, а также методы удаления Hf в общей схеме получения металлич. Zr из руды. Отмечено, что перечисленные методы разделения более пригодны в случае обработки руды NaOH, чем в случае принятого в настоящее время карбидного процесса. При отказе по каким-либо причинам от процесса восстановления хлоридов эти методы нашли бы более широкое применение. Библ. 13 назв.

Л. Херсонская  
8769 П. Способ обогащения изотопов. Клемм (Verfahren zur Anreicherung von Isotopen. K l e m m Alfred). Пат. ФРГ 915690, 26.07.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 37, 8706 (нем)]

В твердой или расплавленной среде, содержащей изотопы (И) в несольватированной форме, создают направленное движение И по отношению к их микроокружению, что приводит к концентрированию более подвижного И в направлении движения. При этом избегают образования конвекционного потока, мешающего разделению. Смесь, обогащенная И, изолируется. Содержащая И среда для проведения диффузии может находиться в контакте с другой средой, не содержащей этих И, или же движение может проводиться при наложении электрич. поля. За один цикл обогащение достигает 20% и выше. Для повышения степени обогащения оно может быть повторено. Напр., нагревают при т-ре  $450^\circ$  много часов прижатые друг к другу торцами цилиндры из  $Ag_2S$  и  $Cu_2S$ . Получают тем больше легких И Cu в  $Ag_2S$ -цилиндре, чем больше он удален от  $Cu_2S$ -цилиндра. В Шацкий

См. также: Материал для атомных реакторов 9025  
Автоматизац. атомных реакторов 10666

#### СЕРНАЯ КИСЛОТА, СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редакторы: В. П. Елишек, В. Д. Мамеев,  
П. А. Ширяев

8770. Из практики в Советском Союзе. Сковерский (Notatka z praktyki w Związku Radzieckim. Skowerski M.). Przem. chem., 1955, 34, № 10, 556—558 (польск.)

Устройство и работа обжиговых печей хим. комбинатов в Воскресенске и Виннице; технологич. режим и методы повышения квалификации рабочих.

А. Wielopolski

**8771. Новые возможности интенсификации механических печей.** Малин К. М., Хим. пром-сть, 1954, № 7, 1—3

Приведены соображения по интенсификации механич. печей для обжига серного колчедана за счет дальнейшего повышения т-ры на нижних сводах и улучшения контакта между газом и твердым материалом. К. Карчевская

**8772. Окисление серы нитрозой.** Позин М. Е., Восольское Я. Я., Ж. прикл. химии, 1955, 28, № 3, 229—236

Исследование показало, что S со значительной скоростью окисляется нитрозой (I) при 140—170°. В газообразных продуктах р-ции присутствуют NO и N<sub>2</sub> при взаимодействии S с I, содержащими <85% исходной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; при более конц. по H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> I газовая фаза состоит из NO, N<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub>. Крепкую I и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> любой конц-ии можно денитрировать с помощью S. Проникновение элементарной S в продукционную зону не следует допускать во избежание увеличения расхода HNO<sub>3</sub>, так как S будет перерабатываться в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, причем этот процесс связан с частичным раскислением окислов азота (нитрозисульфата) до элементарного N. Предложена гипотеза механизма окисления S I, находящаяся в хорошем соответствии с эксперим. данными.

К. Карчевская

**8773. Окисление серы смесью азотной и серной кислот.** Позин М. Е., Восольское Я. Я., Ж. прикл. химии, 1955, 28, № 4, 428—431

Установлено, что скорость взаимодействия S с HNO<sub>3</sub> зависит от конц-ии присутствующей в смеси H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; при конц-ии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ниже 75% р-ция почти не имеет места, а при увеличении конц-ии скорость окисления резко возрастает и достигает максимума при применении 92%-ной к-ты. Имеются основания считать, что в смеси к-т, так же как и в конц. HNO<sub>3</sub>, роль основного агента выполняют не анионы нитрата, а однозарядные катионы нитрония NO<sub>2</sub><sup>+</sup> или нитрадия NO<sub>3</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>.

К. Карчевская

**8774 П. Обработка сульфидов и сульфидных руд.** Троттер (Treatment of sulphides and sulphide minerals. Trotter F. J.) [Huntington Heberlein & Co., Ltd]. Англ. пат. 731527, 8.06.55

Измельченное сырье, содержащее S (пириты), подвергают сухой перегонке (СП) для выделения элементарной S, а затем в отдельной зоне — обжигу остальной S в SO<sub>2</sub>. Газы из зоны СП после выделения S (напр. конденсацией) используются частично для регулирования т-ры обжига, который производится (предпочтительно) в псевдоожиженном (ПО), а СП — в ПО или в плотном слое при перемешивании. После обжига может следовать 3-я термообработка, предпочтительно в ПО слое, напр. для восстановления Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в магнетит, который после быстрого охлаждения подвергается мокрой магнитной сепарации. Пример: все 3 зоны работают с ПО материалом, который перетекает из верхней зоны СП в следующие по переток. Газы из нижней зоны СП для подогрева ПО материала. Газы СП проходят пылеуловитель, котел-утилизатор, скруббер и подаются эксгаустером вместе с добавочным воздухом в среднюю зону обжига, из которой выходит SO<sub>2</sub>. В другом варианте СП происходит при перемешивании за счет тепла, передаваемого через под зоны, отделяющий ее от зоны обжига. Вместо газов из нижней зоны можно подавать продувочные газы.

Г. Рабинович

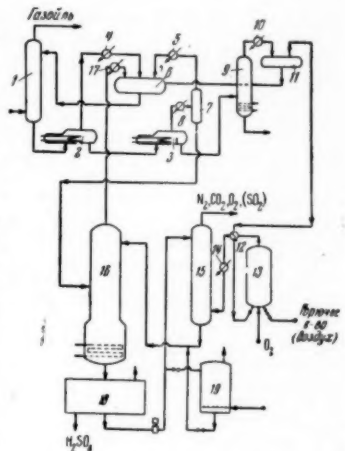
**8775 П. Переработка разбавленных H<sub>2</sub>S потоков.** Шайр (Processing dilute H<sub>2</sub>S streams. Shire William A.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2726932, 13.12.55

Установка для извлечения и окисления H<sub>2</sub>S из газовой смеси, содержащей HF, с получением H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> работает по следующей схеме. В экстракционную колонну 1 поступает смесь газойлей, содержащих примеси сернистых соединений и влагу; 1 орошается безводн. HF; при 10—70° происходит образование комплексных соединений, состоящих из загрязняющих сернистых смесей и HF, которые растворимы в жидкой HF. Очищ. газойли удаляются из 1 сверху, а экстракт поступает в испаритель 2 (давл. 3,8 кг/см<sup>2</sup>, т-ра 80°) и 3 (давл. 2,5 кг/см<sup>2</sup>, т-ра 115°), где происходит отделение свободной HF, которая конденсируется в холодильниках 4 и 5 и стекает в сборник 6. В сепараторе 7 отделяется водн. р-р HF, конденсирующийся в холодильнике 8. Непаренная жидкость из 3 поступает в stripping-колонну 9, в кубе которой т-ра р-ва на 350°, а давл.

0,7—1,4 кг/см<sup>2</sup>. Здесь в качестве дистиллата получают смесь HF, H<sub>2</sub>S и газообразных углеводородов, которая проходит холодильник 10, где конденсируется часть HF, и поступает в сборник 11. Отсюда жидкая HF направляется в 6, а неконденсированная часть, содержащая 90 вес. % HF, 2 вес. % H<sub>2</sub>S и 8 вес. % углеводородов, поступает через теплообменник 12 в контактный аппарат 13, куда вводится также избыточное кол-во O<sub>2</sub> для окисления H<sub>2</sub>S. Процесс протекает на Pt-катализаторе при 500° (без катализатора т-ра 850—1000°); требующаяся т-ра развивается при сгорании углеводородов, но при необходимости в 13 можно ввести горючее в-во. В 13 происходит окисление H<sub>2</sub>S до SO<sub>2</sub>; попутно образуются CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, сохраняются HF и добавляются N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> (вместе с воздухом). Продукты р-ции из 13 через теплообменник 12 и холодильник 14 поступают в абсорбер 15, орошаемый 98%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 10—35°; здесь происходит поглощение SO<sub>2</sub> и растворение HF, а N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub> выбрасывают в атмосферу. Насыщ. р-тель направляется в колонну 16 для экстрактивной дистилляции, работающую при т-ре <50° наверху и 150—175° в кубе; в эту же колонну вводится водн. р-р HF из 7. Дистиллат колонны 16 — безводн. HF, которая конденсируется в холодильнике 17 и поступает в сборник 6; разб. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, получаемая в кубе колонны 16, поступает в установку 18 для концентрирования, откуда выводится как продукт и частично идет на орошение абсорбера 15. Запасной резервуар 19 с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> предназначен для слива H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и растворения HF, содержащегося в р-теле из абсорбера 15, при аварийном состоянии установки.

Ю. Петровский

**8776 П. Способ и устройство для проведения термического разложения в псевдоожиженном состоянии, в частности для обжига сульфатов.** Кайзер, Бейер, Кёрниг (Verfahren und Vorrichtung zur Durchführung von thermischen Spaltprozessen



im Wirbelschichtverfahren, insbesondere zur Abröstung von Sulfaten. Kaiser Rudolf, Beyer Max, Kornig Georg. Пат. ФРГ 938061, 9.02.56

Предлагается способ проведения термич. разложения (особенно сульфатов) в псевдооживленном состоянии, с применением твердых восстановителей и кислорода воздуха для непосредственного получения тепла. Кипящий слой расположен на одной, а отвод огарков и выход реакционных газов — на другой сторонах реакционного пространства, выполненного в виде воронки с двойными стенками. В пространство между последними поступает воздух. Свод печи выполнен параболическим. В. Шацкий

**8777 П. Конструкция химически стойких реакционных башен. Гуарески** (Construction of chemical-resistant reaction towers. Guareschi Pietro). Пат. США 2728640, 27.12.55

На примере башни Гей-Люссака в произ-ве  $H_2SO_4$  рассмотрены конструктивные особенности аппарата, связанные с заменой винтовой футеровки поливинилом (П) или другим синтетич. материалом, способным свариваться. Башня состоит из металлич. каркаса и подвешенной реакционной камеры (РК), нижняя часть которой опущена в резервуар для сбора продукта. РК выполнена в виде закрытого в верхней части цилиндрич. кожуха, сваренного из листового П. Резервуар может быть изготовлен из свинца, П или керамики. материалов. Подробно описаны узлы крепления РК к верхней ферме и вертикальным стойкам каркаса и приведены чертежи этих узлов. Трубопроводы и сопла для подачи  $H_2SO_4$  в верхнюю часть РК, а также уплотнительные концы, втулки для сопел выполнены из П. Газы из РК отводятся по свинцовой трубе. Применение П приводит к значительному удешевлению башен и к удлинению срока их службы. Б. Сумм

**8778 П. Производство серной кислоты. Цирен** (Manufacture of sulphuric acid. Ziegen A.). Англ. пат. 736146, 7.09.55

При произ-ве  $H_2SO_4$  нитрозным способом газы, содержащие  $H_2S$  и N-H-соединения, сжигают с ограниченным избытком воздуха, напр. до 100% от теоретически необходимого для полного сгорания всех горючих компонентов при  $t_{ре} > 1150^\circ$ . Полученные при сгорании  $SO_2$ , NO и пары  $H_2O$  немедленно охлаждаются до  $t_{ры}$ , при которой NO не разлагается, напр. до  $320^\circ$ . Охлажд. газы без (или почти без) добавления NO или  $HNO_3$  перерабатывают в  $H_2SO_4$  в Pb-камерах, башнях или других установках. Содержание NO в газах достаточно для поддержания постоянной конц-ии нитрозы в циркулирующей  $H_2SO_4$  в течение некоторого времени. Можно применять промышленные газы, содержащие  $H_2S$ ,  $NH_3$  и HCN, напр. полученные при мокрой сероочистке коксового газа или газа после переработки сырой нефти или гидрогенизации угля или нефти. Воздух для сжигания можно подогреть. Газы после сгорания можно охлаждать в котле-утилизаторе. Г. Рабинович

См. также: Улавливание  $H_2S$  и  $SO_2$  7867. Сероочистка газов 9251. Получение серы 9287, 9288, 9392

## АЗОТНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы В. И. Елинек, В. Д. Матеев,  
Н. А. Ширлева

**8779. Коэффициенты активности окислов азота в нитрозах. Варламов М. Л.**, Науч. зап. Одесск. политехн. ин-та, 1955, 2, № 1, 37—49

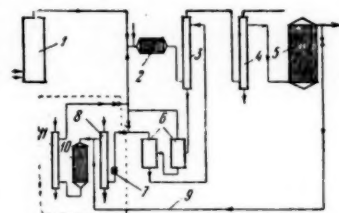
На основании литературных данных о равновесной упругости паров над жидким  $N_2O_3$  и упругости окислов N над нитрозами рассчитаны активности и коэфф. активности  $\gamma$ -окислов N в нитрозах при различных конц-

ниях  $H_2SO_4$  и  $t$ -рах. При постоянной конц-ии  $H_2SO_4$   $\gamma$  несколько увеличивается при повышении  $t$ -ры, что отчасти объясняется увеличением степени гидролиза  $\alpha_r$  с  $t$ -рой; расчет  $\gamma$  произведен без учета поправки на изменение  $\alpha_r$  с  $t$ -рой. При постоянной  $t$ -ре  $\gamma$  резко уменьшается с увеличением конц-ии  $H_2SO_4$ , особенно для 73,2%  $H_2SO_4$  (гидрат  $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ ), при дальнейшем увеличении конц-ии  $H_2SO_4$   $\gamma$  уменьшается не так резко. При сопоставлении (по данным отдельных исследователей) активности нитроз к  $SO_2$  при разных  $t$ -рах и конц-иях  $H_2SO_4$  с изменением  $\gamma$  для окислов N в нитрозах найдено близкое совпадение этих величин для конц-ии  $H_2SO_4$  73—76,5% и некоторое отклонение при конц-ии 76,5—78%. При проведении такого сопоставления следует учитывать ряд факторов, в частности гидродинамич. режим аппарата. Библ. 17 назв. Г. Рабинович

**8780 К. Азотная кислота. Утида и др.** (硝酸. 内田俊一. 産業圖書, 1954 г., 436 頁, 960 圓, Sang'e Tos'e, 1954, 436, стр., 960 иен (япон.)

**8781 П. Получение водорода конверсией окиси углерода** (Production of hydrogen by conversion of carbon monoxide) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt Vorm. Roessler]. Англ. пат. 728475, 20.04.55

Предлагается схема удаления CO из газов синтеза аммиака. Газовая смесь, содержащая  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  и  $N_2$ , поступающая из реактора 1, обрабатывается водяным паром в конвертере 2, где  $CO$  реагирует с образовавшимся  $CO_2$  и  $H_2$ . В башне 3 остаток  $CO$  удаляется промывкой медноаммиачным р-ром (МР). Оставшаяся газовая смесь промывается водой в башне 4 для удаления  $CO_2$  и проходит колонну синтеза  $NH_3$ —5. Отработанный МР нагревается в дегазаторах 7б для удаления  $CO$  и  $CO_2$  и вновь направляется в 3. Выделившиеся в 6 газы сжимаются компрессором 7, промываются водой в башне 8 для удаления  $CO_2$ , смешиваются с  $NH_3$ , дозируемым по линии 9, и пропускают через каталитич. печь 10 при  $t_{ре} > 580^\circ$ . Продукты  $r$ -ции из 10 промываются водой в башне 11 для удаления HCN и примесей  $CO_2$ , а остаточные газы вновь подаются в 2. Для удаления HCN вместо 11 может быть установлен патрон с гидратами окислов щел. или щел.-зем. металлов. Катализатором для печи 10 могут быть окислы Al, Zn, Ni или Co. Если вместо окислов Ni или Co применяются соединения V, Cr или U, то оптимальной  $t$ -рой является  $520$ — $620^\circ$ . Лишнее  $NH_3$  в процессе обработки газовой смеси не распадается на  $N_2$  и  $H_2$  и может быть отделен промывкой газа серной к-той, адсорбцией или другим путем. А. Ровинский

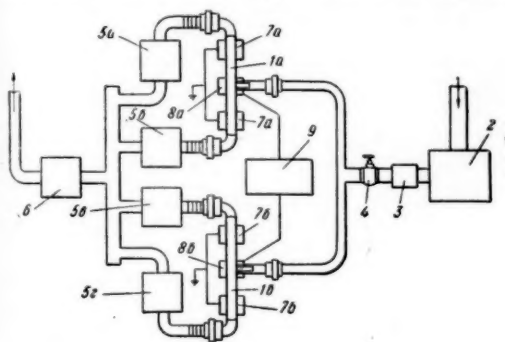


**8782 П. Устройство для осуществления или ускорения химических реакций. Лорд, Постлетуэйт** (Apparatus for producing or promoting chemical reactions. Lord B. M. H., Postlethwait A. G.). Англ. пат. 719929, 8.12.54

Реакция между газообразными  $v$ -вами (напр., получение  $NO_2$  из  $N_2$  и  $O_2$  или воздуха,  $NH_3$  из  $N_2$  и  $H_2$ ,  $SO_3$  из  $SO_2$  и  $O_2$  и пр.) протекает в двух кварцевых реакционных трубках 1а и 1б, размещенных в электрич. поле между электродами, окружающими 1а и 1б. Трубки 1а и 1б являются частью установки, которая вклю-



чает осушитель 2 для исходной газовой смеси, расходомер 3 и регулировочный кран 4. Смесь входит в центральные части 1а и 1б, охлаждается в теплообменниках 5а, 5б, 5с и 5г и отсасывается вакуум-насосом 6, который поддерживает в системе давление порядка 100—300 мм рт. ст. Каждая из трубок 1а или 1б имеет три электрода, из которых периферийные 7а и 7б заземлены, а центральные 8а и 8б присоединены к ВЧ-генератору



9 так, что напряженность электрич. поля убывает от центра трубок к их концам. Предлагается схема генератора, в котором 8а и 8б соединены последовательно и индуктивно связаны с усилителем, смонтированным по двухтактной схеме. Регулировка оптимальных условий разряда достигается перемещением 7а и 7б соответственно вдоль 1а и 1б. А. Ровинский

8783 П. Способ концентрирования вредных неорганических веществ, находящихся в газе, полученном из угля. Тауненд (Sätt att koncentrera de skadliga oorganiska ämnen, som finnas i gas, vilken framställts genom kolning. Townend F. S.) [The Permutit Co. Ltd, Stewarts & Lloyds Ltd, Woodall-Duckham Construction Co. Ltd]. Швед. пат. 151977, 18.10.55

Из газа выделяют  $\text{NH}_3$  в виде аммиачного р-ра, затем перегоняют его в аппарате для первичной перегонки  $\text{NH}_4\text{OH}$  и пропускают через анионообменник для удаления вредных неорганич. в-в (в особенности тиоцианата). В этом способе газ, выходящий из генерирующей его установки, интенсивно перемешивают с циркулирующим р-ром  $\text{NH}_4\text{OH}$  и непрерывно отводят часть циркулирующего р-ра, содержащего вредные соединения, в аппарат для вторичной перегонки  $\text{NH}_4\text{OH}$  и в этот же аппарат отводят отработанный р-р, полученный при регенерации анионообменника, содержащий остаточные вредные в-ва, в результате чего все они концентрируются в сточных водах аппарата вторичной перегонки  $\text{NH}_4\text{OH}$ . К. Герфельд

8784 П. Способ получения гидразина. Барлот (Procédé de préparation de l'hydrazine. Barlot Jean) [Etat Français]. Франц. пат. 1092957, 28.04.55 [Mém., puodres, 1955, 37, 557—558 (франц.)] На р-р  $\text{NH}_4\text{OH}$  (или  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) действуют р-ром  $\text{NaClO}_2$  и нагревают при  $\sim 80^\circ$  до полного удаления  $\text{NH}_3$ . Пример. К 1 л конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$  прибавляют 500 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , в который растворено 25 г безводн.  $\text{NaClO}_2$  и 2 г желатин. Т-ру доводят до  $80^\circ$  и поддерживают до полного удаления  $\text{NH}_3$ . Получают р-р, содержащий несколько г  $\text{N}_2\text{H}_4$ , который можно осадить  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в виде сульфата.

Ю. Михайленко

8785 П. Усовершенствование способа получения гидразина (Perfectionnements apportés à la fabrication d'hydrazine) [Olin Industries Inc.]. Франц. пат. 1086809, 16.02.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 3, 545 (франц.)]

Поток  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (I) смешивают с потоком воды. р-ра  $\text{NaOH}$  в такой конц-ии, которая необходима для образования  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (с водой, имеющейся в р-ре, и водой, которую необходимо отнять у I). Затем извлекают  $\text{N}_2\text{H}_4$  из полученного р-ра. Ю. Михайленко

См. также: Проз-во 50%  $\text{HNO}_3$  10693

## СОДОВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы В. И. Елинек, В. Д. Мамсеев,  
Н. А. Ширяева

8786 П. Способ регенерации аммиака из маточных растворов аммиачно-содового производства. Шмид (Verfahren zur Rückgewinnung von Ammoniak aus den Mutterlaugen der Ammoniaksooda-Fabrikation. Schmidt Paul) [Kali-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 929185, 20.06.55

Предложен метод рекуперации  $\text{NH}_3$  из маточника произ-ва аммиачной соды (I) с применением вместо известкового молока (содержащего  $\text{CaO}$  18—20%) воды (содержащей  $\text{CaO}$  до 46—48%). Паста подается в колонну с помощью насоса. Вместо воды для приготовления пасты можно применять отход дистилляционной колонны. Исходные в-ва, необходимые для получения пасты, применяются при повышенной т-ре. Пример. Просеянный порошок из обожженной  $\text{CaO}$  при  $100^\circ$  и  $\text{CaO}$  (71%-ная) смешивают с горячей водой при  $90^\circ$  в соотношении 2:1. Полученная при этом паста насосом подается в колонну. Применение пасты вместо молока снижает кол-во воды, необходимое для транспортировки  $\text{Ca(OH)}_2$ , на 80%, что обеспечивает экономию пара на  $\sim 14\%$ . Э. Кириченко

## МИНЕРАЛЬНЫЕ СОЛИ. ОКИСЛЫ. КИСЛОТЫ. ОСНОВАНИЯ

Редакторы В. И. Елинек, В. Д. Мамсеев,  
Н. А. Ширяева

8787. Парциальное давление паров воды над ронгалитом. Купин Т. И., Власюк М. А., Тр. Ивановск. хим.-технол. ин-та, 1956, № 5, 97—102. Данные о парц. давлении паров воды над ронгалитом (Р) важны для объяснения причины повышенной скорости разложения его во влажной атмосфере и для получения безводн. продукта. Определены парц. давления над Р при  $15-96^\circ$ . При т-рах до  $50^\circ$  измерения производились с помощью дифференциального тензиметра. При т-рах  $> 65^\circ$  применен метод, основанный на определении т-р кипения Р. Дано приближенное ур-ние для определения парц. давления паров воды над Р:  $\lg P = 8,26 - 2125/T$ . В. Семенова

8788. Разложение ронгалита при хранении. Купин Т. И., Тр. Ивановск. хим.-технол. ин-та, 1956, № 5, 90—96

Исследовались причины разложения ронгалита (Р) при хранении его в герметически закрытой таре, атмосфере, насыщ. парами воды и в открытых сосудах. Исследовались образцы кристаллич. Р состава:  $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ , а также плавяного ( $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и смешанного ( $n\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot m\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Результаты опытов показали, что на скорость разложения Р решающее влияние оказывает влажность окружающей среды и кол-во кристаллизацион. воды в продукте. Наименьшую степень разложения показал безводн. Р, при обычных условиях вполне устойчивый, в то время как двухводн. Р разлагается с выделением кристаллизацион. воды, ускоряющей разложение. Двухводн. Р поглощает влагу при относительной влажности окружающей среды  $> 60\%$ ; при

влажности <60% Р остается сухим и не разлагается. С целью уменьшения потерь от разложения рекомендуется выпускать безводный Р и хранить его в герметически закрытой таре.

В. Семенова

**8789. Карбонизация водной суспензии, содержащей окись магния. VIII. Влияние происхождения окиси магния на карбонизацию. IX. Карбонизация водной суспензии, содержащей кальцинированный брусит. Хорикути** (Carbonation of aqueous suspension containing magnesia compound. VIII. Effect of the origin of magnesia oxide on the carbonation. IX. Carbonation of aqueous suspension containing calcined brucite. Horiguchi Yoshikazu), J. Scient. Res. Inst., 1953, 47, Dec., 301—318; 319—328 (англ.)

**VIII.** Измерены насыщенный уд. вес и адсорбционная способность по отношению к  $J_2$  23 образцов  $MgO$ , полученных прокаливанием при 400—1000° различных соединений  $Mg$ , а также исследовано влияние на карбонизацию  $MgO$  ее концентрации (от 20 до 50 г/л) и происхождения. Карбонизация проводилась при 25° и подаче  $CO_2 = 5$  л/мин при скорости вращения мешалки 1000 об/мин. Установлено, что средняя скорость растворения  $V_m$  и максим. конц-ия образующегося пересыщ. р-ра  $MgHCO_3$   $[Mg]_{\text{макс}}$  растут до некоторого предела с увеличением кол-ва  $MgO$  (оптимальное кол-во  $MgO$  30 г/л), а затем уменьшаются. При прокаливании в интервале 500—600°,  $V_m$  и  $[Mg]_{\text{макс}}$  зависят главным образом от содержания  $MgO$ . При прокаливании же при  $t$ -рах >700°:  $V_m$  зависит от увеличения размеров частиц  $MgO$  с ростом  $t$ -ры; на  $[Mg]_{\text{макс}}$  влияют содержание  $MgO$ , увеличение размеров частиц и уменьшение реакционной способности — факторы, связанные с рекристаллизацией  $MgO$  с образованием периклаза при повышении  $t$ -ры прокаливании.

**IX.** Исследована карбонизация водн. суспензий кальцинированного при 400—1000° брусита (Б) при скорости  $CO_2$  5 л/мин, вращения мешалки 1000 об/мин и 10—25°. При содержании Б >20 г/л получаются метастабильные пересыщ. р-ры  $MgHCO_3$ , при этом средняя скорость растворения  $V_m$  и максим. конц-ия пересыщ. р-ра  $MgHCO_3$   $[Mg]_{\text{макс}}$  увеличиваются с ростом начального кол-ва Б.  $V_m$  и  $[Mg]_{\text{макс}}$  достигают максим. значений при  $t$ -рах кальцинации 500 и 400° соответственно и уменьшаются с повышением  $t$ -ры кальцинации, что объясняется укрупнением частиц и уменьшением реакционной способности при рекристаллизации Б в периклаз. Пересыщ. р-ры  $MgHCO_3$  устойчивы при 10—15°, при этом  $[Mg]_{\text{макс}}$  достигает максимума при  $t$ -ре карбонизации (15°), а  $V_m$  увеличивается с повышением  $t$ -ры от 15 до 25°. Если перед карбонизацией проводить гидратацию кальцинированного Б, то  $V_m$  и  $[Mg]_{\text{макс}}$  уменьшаются тем больше, чем выше степень гидратации. Растворение Fe (примесь Б) подавляется повышением  $t$ -ры кальцинации и гидратацией Б перед карбонизацией. Указаны оптимальные условия для приготовления относительно чистого метастабильного р-ра  $MgHCO_3$ : кол-во Б (кальцинированного при 500° и прокипяченного с водой перед карбонизацией) 30 г/л,  $t$ -ра 10—15°. Библ. 10 назв. Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 5015.

В. Шацкий

**8790. Изменение состояния и состава шихты при восстановлении окислов кальция и кремния углеродом. Юманова Л. В., Микулинский А. С., Тр. Уральского и-и. хим. ин-та, 1954, вып. 2, 166—176**

Разработана лабор. методика исследования процессов восстановления окислов, учитывающая влияние фильтрующего слоя шихты, имеющегося в промышленных печах с электродами, погруженными в шихту. Получено некоторое представление о восстановлении

$CaO$  и механизме протекания этого процесса. Основное кол-во  $CaC_2$  получается в нижней высокотемпературной зоне печи, где находится жидкая фаза. С повышением  $t$ -ры от 1800 до 1900° увеличивается значение  $r$ -ции карбидообразования свыше 10—30%. Избыточный С поверхностного углеродистого слоя шихты является продуктом диссоциации  $CaC_2$ . Проникая в верхние слои шихты С и элементарный Са покрывают поверхность и диффундируют внутри кусков  $CaO$  и  $CaSiO_3$  и продукты его диссоциации восстанавливаются в парообразном состоянии. При добавлении в шихту железной стружки из расчета образования 45%  $FeSi$  получают металл. корольки, причем науглероживание Fe сопровождается обогащением его Si в верхних слоях шихты при 1100—1200°.

К. Карчевская

**8791. К вопросу о пенообразовании в алюминиевых растворах. Мариашин, Боршицкий, Шомодьн** (Néhány egyszerű vizsgálat a timföldgyári iszapok alumínátlúgok habképződésével kapcsolatban. Máriássy Mihály, Borsiczky H. Veronika, Somogyi István), Kohasz. Lapok, 1954, 9, № 2, 73—75 (венг.; реж. русс., нем., англ.)

Пенообразование в неустойчивых щел. алюминатных р-рах вызывается чрезмерно большими кол-вами органических добавок (муки, крахмала), добавляемых для улучшения условий осаждения красного шлама.

Б. Застенкер

**8792. Тантал. Коллективное сообщение работников промышленности. Плацек, Тейлор** (Tantalum. A staff-industry collaborative report. Pláček Chester, Taylor Donald F.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 4, 686—695 (англ.)

Кратко изложены данные об истории открытия, хим. и физ. свойствах, минералах, содержащих Та, и о применении Та. Подробно описана технология, схема и оборудование танталового произ-ва на предприятии Fansteel Metallurgical Corp. Измельченный до 200 меш танталито-колумбитовый концентрат, содержащий 20—70%  $Ta_2O_5$ , непрерывно поступает в обогреваемую газом печь, где сплавляется с  $NaOH$  при 1000°. Плав подают в вальцовую сушилку, а после охлаждения и затвердевания — на выщелачивание. Оборудование расположено таким образом, что на все последующие операции материал поступает самотеком. Выщелачивание ведут при обогреве и перемешивании острым паром. Образовавшийся р-р удаляют, а остаток промывают разб.  $HCl$  (к-та) и растворяют, подавая в чан безводный  $HF$ . К р-ру добавляют в стехиометрич. кол-ве р-р  $KOH$ , необходимый для образования  $K_2TaF_7$  и  $K_2NbOF_5$ , и для отделения примесей смесь пропускают через фильтр-пресс. Кристаллизация  $K_2TaF_7$  длится несколько дней, после чего маточный р-р отделили и извлекают из него  $K_2TaF_7$ , загрязненный  $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ . Регулированные кристаллы  $K_2TaF_7$  центрифугируют, высушивают и подают на восстановление или электролиз. Маточный р-р возвращают в систему извлечения Nb. Восстановление натрием ведут в стальных контейнерах. После охлаждения массу измельчают и выщелачивают водой. Танталовый порошок промывают и сушат. Электролиз проводят в чугунных электролизерах, служащих катодами; аноды выполнены из графита. Порошок дробят в молотковой мельнице, промывают на концентрационных столах, где отделяются крупная и мелкая фракции, затем его промывают  $HCl$  и подсушивают на водяных банях. Готовый продукт содержит 99,8% Та; заготовки из него для различных изделий производят методами порошковой металлургии, листы (0,05 мм) и проволоку — обычной холодной обработкой. Танталовые отходы перерабатывают путем фильтрования. З-д работает непрерывно, штат состоит из 75 человек. Для контроля произ-ва широко применяются

спектральные методы. В связи с большой потребностью в Та предполагается извлекать его из шлаков оловянного произ-ва. Развиваются новые методы разделения Та и Nb — экстракция алифатич. и ароматич. кетонами из HCl-HF-кислой среды. Библ. 15 назв.

Л. Херсонская  
8793. Получение плавного карбида тантала. Смирнова В. И., Ормонт Б. Ф., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 4, 958—960

Описана опытная установка для быстрого плавления карбида Та, представляющая собой печь, в которую выведены два медных стержня с держателем электродов. Плавление производилось в атмосфере аргона при напряжении на клеммах 13,5 в. В качестве электродов использовались штабики из карбида Та состава  $TaC_{0.90}$ . При вращивании верхнего электрода возникала дуга и после нескольких секунд горения на вершине нижнего штабика наблюдалась капля расплавленного карбида. Рентгенограммы полученного продукта плавления имеют линии  $\gamma$ -фазы карбида Та и одну линию графита; линии металлич. Та на рентгенограмме отсутствуют.

В. Семенова

8794. Хлорирующий обжиг сульфида свинца. Симидзу (硫化鉛の鹽化焙焼について. 清水卓三) > 日本鉱業誌 > Нихон коге кайси. J. Mining Inst. Japan, 1956, 72, № 811, 21—26 (июнь; рез. англ.) Подробно разобрана кинетика хлорирующего обжига.  $Cl_2$ , выделяющийся по р-ции  $NaCl + (S_2, Se, S_8, SO_2, SO_3) + O_2 \rightarrow Na_2SO_4 + Cl_2$ , взаимодействует с PbO (получающимся при обжиге PbS) с образованием  $PbCl_2$ . Библ. 10 назв.

Н. Ширяева  
8795. Экспериментальное производство кобальта высокой чистоты. Кершнер, Хортел, Стах (Experimental production of highpurity cobalt. Kershner K. K., Hoertel F. W., Stahl J. C.), Rhodesian Mining Rev., 1956, 21, № 5, 43—45, 47 (англ.)

Описаны опыты по получению Со высокой чистоты (99, 99%) методами ионного обмена, фракционированного осаждения электролиза (с контролем потенциала на электроде). Р-р пентааминкобальтилхлорида с добавкой 9 мг трилона Б на 1 мг металлич. примесей, содержащий (в г/л): Со 4,49, Ni 0,14, Cu 0,0018, Fe 0,0006, пропускают через катионит (амберлит IR-120) в Н-форме. Элюируя 10%-ной  $H_2SO_4$ , получают в р-ре ~85% Со и только 0,1—0,01% Ni и Cu от начальных кол-в. Fe, Cu и часть Ni удаляются также добавкой  $Na_2CO_3$  до начала осаждения Со (рН=6,0—6,3). Ni осаждают из фильтрата при 90—95° посредством насыщ. при 25° р-ра ниоксима (1,2-циклогександиондиоксида), применяемого в кол-ве 8 мл р-ра на 10 мг Ni, Cu и Fe в фильтрате. После отделения осадка добавляют  $H_2SO_4$  или  $Na_2CO_3$  до рН 5,5 и 0,2 моля пиридина на 1 л р-ра и выделяют остаток Ni на Hg-катоде при 0,78 в. Окончательная очистка Со осуществляется путем электролитич. выделения Со (с контролем потенциала) на Ti-катоде при 50—55° из сульфатного р-ра, рН которого поддерживается равным 1,2—1,6 при помощи добавок гидроокиси Со, не содержащей пиридина. В качестве анода употребляют Pt,  $D \sim 6 \text{ а/дм}^2$ . Полярнографически найдено в выделенном Со (в %): Ni 0,001—0,002, Fe 0,001—0,003, Cu < 0,001 и  $S \sim 0,005$ .

В. Шацкий

8796. Очистка платины и родия с помощью ионного обмена. Батлер (Refining of platinum and rhodium by an ion exchange process. Butler Charles K), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 4, 711—713 (англ.)

Из р-ра, содержащего комплексы  $[PtCl_6]^{2-}$  и  $[RhCl_6]^{3-}$ , смеси (ионы Ni, Pb, Zn, Со, Al и щел.-зем. металлов) удаляются в результате адсорбции на смоле типа Дауэкс 50. Эффективность адсорбции достигает 95% и не зависит от конц-ии примесей, которую изменяли от 3 до

12 вес. %. Pt-Rh-сплав растворяли в царской водке, нагревали р-р до 62° и добавляли стехиометрич. необходимое для образования  $[PtCl_6]^{2-}$  и  $[RhCl_6]^{3-}$  кол-во NaCl. Р-р упаривали досуха; к остатку добавляли конц. HCl (к-та) (по 3 мл на 1 г сплава) и снова упаривали досуха. Обработку повторяли дважды, упаривая до слабых паров HCl (к-та). Соли растворяли в  $H_2O$  и разбавляли до конц-ии 25 г/л. Драгоценные металлы выделяли из р-ра, очищ. пропусканием через колонку, устанавливая их  $N_2H_4$ . Металлич. чернь промывали водой и затем в течение 1 часа выдерживали в слабокислом р-ре этилендиаминтетраацетата Na при 85°. Промытый порошок сушили, спекали 4 часа при 1000°, а затем плавил при 1800°. Полученный сплав по соотношению Pt:Rh соответствует исходному. Катионит регенерируется насыщ. р-ром NaCl.  $[PtCl_6]^{2-}$  и  $[RhCl_6]^{3-}$  количественно адсорбируются на смолах типа амберлит IRA4 и Дауэкс 2, однако их обратная экстракция невозможна.

Л. Херсонская

8797 П. Способ и установка для физического (или) и химического превращения труднолетучих металлов, их окислов или подобных веществ. Вочке (Verfahren und Vorrichtung zur physikalischen oder/und chemischen Umwandlung von schwer vergasbaren Metallen, deren Oxyden oder ähnlichen Stoffen. Wotschke Johannes). Пат. ФРГ 916288, 1.12.55.

В-во подается сверху через вертикальную подводящую трубу, расположенную в середине полого электрода (ПЭ), в пространство (П), образованное цилиндрич. электр. дугой, между ПЭ и вторым электродом, расположенным симметрично на той же оси. Внутри П поддерживается плотность энергии  $\geq 100 \text{ кат/л.}$  В этих условиях в-во превращается в газ и поступает под большим давлением в окружающее дугу пространство печи (ПП). Процесс испарения оптич.ски проектируется на экран. Затем газообразные продукты поступают при высокой т-ре и давлении в охлаждающую систему (ОС), при этом в последней возникают турбулентные потоки, благодаря центрофугальному действию которых осуществляется фракционированное разделение продуктов. ОС примыкает непосредственно к ПП, лежит асимметрично по отношению к ПЭ и выполнена в виде спирали из труб с отводами для конденсирующихся продуктов. Последние выводятся из ПП вместе с циркулирующим газом (ЦГ), который подводится через лежащую вокруг ПЭ кольцевую прорезь и при входе в ПП сразу же поворачивает в направлении ОС, что способствует турбулентному перемешиванию ЦГ с газообразными продуктами. К ЦГ могут добавляться реагенты, напр.,  $O_2$ . Процесс окисления газообразного металла регулируется посредством контролируемого ступенчатого подвода  $O_2$ . Охлаждение в ОС проводится так, что получается окисл. металл с желаемыми физ. свойствами.

В. Шацкий

8798 П. Карбонат натрия (Sodium carbonate) [Diamond Alkali Co.], Австрал. пат. 163683, 14.07.55

Усовершенствование при получении  $Na_2CO_3$  по аммиачному способу состоит в удалении сырых кристаллов  $NaHCO_3$  из шлама и перемещении их в контакте с поверхностями (состоящими из органич. смолы), имеющими высокую диэлектрич. константу и низкий коэф. скольжения относительно названных кристаллов в зону конверсии, где кристаллы превращаются в  $Na_2CO_3$ . Органич. смола имеет скелет из углеродных атомов, связанных с неметаллич. заместителями, молекулы которых состоят из неполярных групп.

В. Борисова

8799 П. Устройство для непрерывного получения плавного, чистого едкого кали с малым содержа-



нием хлора. Ремеле, Гофман (Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von geschmolzenem reinem, besonders chlorarmem Ätzalkali. Remelé Adolf, Hofmann Wilhelm). Пат. ГДР 5654,7.07.55

Р-р щелочи из общей дозирующей распределительной камеры равномерной струей подается в ряд вертикальных систем графитовых желобков, обогреваемых (в нижних ярусах установки) газовыми горелками и (в верхних ярусах) отработанным газом. В установке, состоящей из 3 параллельно установленных систем, каждая из которых включает 14 графитовых желобков (внутренние размеры в мм: длина 1500, ширина 160, высота 100), кипятят до сгущения непрерывный поток 45—50%-ного р-ра KOH (7 м³ за 24 часа). Выход 5—6 т 80—90%-ного р-ра KOH, чистота которого зависит от характера примененного щелока. В качестве нагревательного газа использовался H₂ (расход его 4000 м³ в сутки). И. Лосева

#### 8800 П. Способ получения галогенидов металлов.

Уэйнер (Procédé de fabrication d'halogénures métalliques. W a i n e r E u g e n e) [Horizons Inc.]. Франц. пат. 1 086 608, 15.02.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 3, 545—546 (франц.)]

Галогениды металлов (исключая фториды щел.-зем. и редкоземельных металлов) получают нагреванием до  $t_{\text{пл}} \geq 500^\circ$  безводн. смеси из 1 моля двойного фторида щел. и какого-либо другого металла и 2 молей галогенида (исключая фториды Mg, Ca и Li). Полученный галогенид улавливают в виде паров, выделяющихся из нагретой смеси. Нагревание производят в атмосфере инертного газа. Ю. Михайленко

#### 8801 П. Метод использования отбросного тепла при охлаждении горячих растворов медного купюроса.

Дорнауф (Verfahren zur Nutzbarmachung von Abwärme bei der Abkühlung heißer Kupfersulfatlauge. D o r n a u f J o s e p h) [Metallgesellschaft Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 936394, 15.12.55

Метод улучшения теплового баланса процесса получения медного купюроса и последующего получения кристаллов из рассола отличается тем, что подогретый и насыщ. водными парами воздух после охлаждения кристаллизующего рассола направляется в растворительный чан в качестве окислителя среды. Расход воздуха для окисления составляет 600 м³, а расход насыщ. пара — 800 кг на 1 т медного купюроса. При использовании для р-ции окисления такого же кол-ва воздуха, нагретого и насыщ. парами воды после охлаждения рассола, расход насыщ. пара сокращается на 250 кг на 1 т медного купюроса. Э. Нигин

#### 8802 П. Производство раствора гидросульфида кальция. Голмар (Production of calcium hydrosulfide solutions. G o l l m a r H e r b e r t A.)

[Koppers Co., Inc.]. Пат. США 2709126, 24.05.55 25—31%-ный р-р. Ca(SH)₂ получают из Ca(OH)₂ (содержащей до 10% примесей) и смеси H₂S и CO₂, напр. полученной при очистке коксового, природного и т. п. газа. В водн. суспензию Ca(OH)₂ с конц-ией, достаточной для получения указанного р-ра Ca(SH)₂, добавляют конц. H₂S, полученный, как указано ниже, до превращения всей Ca(OH)₂ в Ca(SH)₂ при  $t_{\text{ре}}$  (во 2-й половине р-ции)  $> 60^\circ$ , но ниже  $t_{\text{ры}}$  кипения (60—80°) для того, чтобы продукт был текучим. После отстаивания прозрачный р-р (конечный продукт) отделяют от суспензии, содержащей р-р Ca(SH)₂ и осадок примесей. Эту суспензию применяют для поглощения CO₂ из его смеси с H₂S (исходного газа) при 50—70° (55—65°), причем при р-ции CO₂ и Ca(SH)₂ выделяется добавочное кол-во H₂S; полученный конц. H₂S используют для р-ции с Ca(OH)₂, а легко фильтрующийся осадок CaCO₃ с примесями отделяют и промывают на фильтре; маточ-

ный р-р и промывные воды используют для получения суспензии Ca(OH)₂. Г. Рабинович

#### 8803 П. Способ получения кристаллов сернокислого алюминия высокой чистоты. Крецшмар (Verfahren zur Gewinnung von Aluminiumsulfatkristallen hoher Reinheit. K r e t z s c h m a r H e r m a n n). Пат. ФРГ 931528, 11.08.55

Кристаллы Al₂(SO₄)₃ (I) высокой чистоты получают из р-ров, содержащих I, добавлением свежей щелочи, воды или их смеси в момент образования кристаллов, с последующим упариванием. Вместо глины применяют другие глиноземсодержащие отбросы, способные образовать кислый, растворимый глинозем. З. Мильман

#### 8804 П. Хлорирование феррититанатного материала (Chlorinating titaniferous material) [National Lead Co.]. Австрал. пат. 166812, 23.02.56

Феррититанатное сырье брикетируют с углеродистым материалом. Брикеты периодически загружают в хлоратор и при 500—800° пропускают Cl₂ в кол-ве, достаточном для образования хлоридов из большей части Ti и Fe, но не превосходящем теоретически необходимое для связывания всего Fe и Ti. Cl₂ подается со скоростью, обеспечивающей избыток его в отходящих газах. Летучие хлориды TiCl₄ и FeCl₃ выделяют из газовой смеси, содержащей кроме того CO, CO₂ и Cl₂. Остаток, представляющий собой смесь кусков нехлорированных и частично хлорированных брикетов с пылеобразными отходами, выгружают из хлоратора. Куски отделяют и с целью дополнительного извлечения Ti и Fe подвергают действию Cl₂, содержащегося в отходящих газах. Л. Херсонская

#### 8805 П. Метод растворения феррититанатных материалов. Шульц (Method of solubilizing titaniferous materials. S c h u l t z F r a n k J.) (National Lead Co.). Канад. пат. 517634, 18.10.55

Измельченные феррититанатные материалы, напр. ильменит (II), обрабатывают при 60—90° 20%-ным водн. р-ром HCl, содержащим ионы F, в частности HF (к-та). Кол-во F составляет в пересчете на HF 0,1—10% от веса содержащейся в II TiO₂. Выщелачивание ведут до завершения экстракции Ti, после чего р-р отделяют от нерастворимого осадка. HCl (к-та) берут из расчета получения р-ра Ti (ответчающего интервалу от 50% основности до 25% кислотности) и р-ра нормальных хлоридов других экстрагируемых элементов. При конц-ии F-ионов от 0,4 до ~5% соотношение между II и HCl (к-та) выбирают из расчета образования р-ра Ti с основностью 15—30%. Л. Херсонская

#### 8806 П. Способ извлечения и концентрации соединений германия подэмольной воды. Инагаки (ガス液よりゲルマニウム化合物濃縮抽出法. 稻垣勝) [石炭綜合研究所 Sekitan Sogo Kenkyusho]. Япон. пат. 5058, 14.08.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 19, 13063 (англ.)]

Через 1 л подэмольной воды с pH 8—9 пропускают в течение 2 час. 5 л воздуха; затем добавляют 20 мл 5%-ной H₂SO₄ до pH 2—3; получают осадок, содержащий 0,07—0,12% GeO₂. Осадок концентрируют озонением и получают продукт, содержащий 1—2% Ge. Г. Рабинович

#### 8807 П. Концентрирование фосфатных материалов. Холлингсуорт, Уэстер (Concentration of phosphatic material. H o l l i n g s w o r t h C l i n t o n A., W e s t e r J o r d a n L.) [Smith-Douglas Co., Inc.]. Пат. США 2724501, 22.11.55

Для отделения фосфатных материалов от SiO₂, находящихся вместе в смеси, применяют пенную флотацию в присутствии катионсобирательного флотационного в-ва, состоящего из продукта взаимодействия смеси 1 вес. ч. жирного амина и 4 ч. жидкого углеводорода с 0,14—0,25 вес. ч. H₂SO₄. При этой операции SiO₂ сливается с пеной, а фосфатный концентрат остается на И. Зимакон

**8808 П.** Каталитический процесс получения фосфатов и фосфитов. С руг (Catalyzed process for preparation of phosphates and phosphites. Sroog Cyrus E. frem) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2728790, 27.12.55

Проводят р-цию между гликолем  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$  (где  $n = 2-10$ ) и алкил-, алкил-фенил-, и фенилфосфатами и фосфитами в присутствии катализатора — гидрида Li, Na и Ca. В. Борисова

**8809 П.** Способ приготовления двуокиси хлора. Севон Сундман (Verfahren zur Herstellung von Chlordioxyd. Sevon Johan, Sundman Frey Viking) [Runar Mauritz Oernhjelm]. Пат. ФРГ 937470, 5.01.56

$\text{ClO}_2$  готовится из предварительно подкисленных р-ров хлоратов (чистых или содержащих хлориды) при пропускании газа, содержащего  $\text{SO}_2$ , с такой скоростью, чтобы молекулярное отношение вступающих в р-цию  $\text{SO}_2$  и хлората было как можно ближе к 1 : 2, что контролируется повторными определениями отношения ионов  $\text{SO}_4^{2-} : \text{ClO}_3^-$  в реакционной смеси. Быстрое удаление  $\text{ClO}_2$  осуществляется при помощи инертного газа, подаваемого в р-р отдельно или вместе с  $\text{SO}_2$ . Наряду с  $\text{SO}_2$  применяются также CO, низшие окислы азота,  $\text{H}_2$  и др. восстановители. Восстановление осуществляется в присутствии катализаторов и (или) при облучении активными лучами. Для возмещения использованного хлората в р-р подают свежий хлорат. К концу р-ции в р-р вводят избыток  $\text{SO}_2$  с целью полного использования хлората, при этом преимущественно отделяется хлорсодержащий продукт р-ции, который затем для удаления хлора обрабатывают  $\text{SO}_2$  или известью. В. Шацкий

**8810 П.** Экстракция вольфрамата из шеелита. Окага (灰重石よりタンダステン酸鹽の抽出法. 大藺齊). Япон. пат. 271, 20.01.54 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 22, 14141 (англ.)]

54,6 кг шеелита, содержащего 35,05 кг  $\text{WO}_3$ , смешивают при 35—40° с 170 л воды, в которой растворено 17 кг  $(\text{CO}_2)_2$ ; перемешивание продолжают 10 час., добавляя 28 кг  $(\text{CO}_2)_2$  через час, затем отделяют р-р центрифугированием. Полученный р-р  $(32^\circ\text{Bé})$   $(\text{CO}_2)_2$   $\text{WO}_3$  содержит 30,64 кг  $\text{WO}_3$ . Г. Рабинович

См. также: Элементарные п-ва: получение Р 8817. Кислоты: получение  $\text{H}_3\text{PO}_4$  8817; произ-во HCN 9484, 9485; к.-и. приборы при получении HCl 10656. Обезвоживание солей 10644

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Редакторы В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева

**8811 П.** Люминесцентный материал, состоящий из трикальцийфосфата. Батлер (Tri-calcium phosphate phosphor. Butler Keith H.) [Sylvania Electric Products Inc.]. Канад. пат. 517678, 18.10.55

Материал состоит из  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , активированного  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ ; отношение суммы элементов Ca, Mn к  $(\text{PO}_4^{3-})$  равно 2,3—3; Sn присутствует в кол-ве 0,001—0,1 г-атом и Mn 0,001—0,1 г-атом на 1 моль фосфата. В. Борисова

**8812 П.** Люминесцентный материал, состоящий из фосфата кальция и стронция. Батлер (Calcium-strontium phosphate phosphors. Butler Keith H.) [Sylvania Electric Products Inc.]. Канад. пат. 517677, 18.10.55

Материал, активированный Sn, состоит из  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,

в котором часть Ca замещается Sr; отношение суммы элементов Ca и Sr к  $(\text{PO}_4^{3-})$  равно 2,98—2,3, причем большая часть Sn (взятого в кол-ве 0,001—0,1 г-атом на 1 моль фосфата) находится в виде  $\text{Sn}^{2+}$ . В. Борисова

**8813 П.** Получение люминесцентного вещества. Фортни, Моран (Phosphor manufacture. Fortney David F., Moran Gerald L.) [Sylvania Electric Products Inc.]. Канад. пат. 513188, 24.05.55

Способ получения галогенфосфата Ca, активированного Mn и Sb, состоит в спекании тщательно смешанных порошков  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaHPO}_4$ , солей Mn и Sb, способных восстанавливаться до соответствующих окислов, и  $\text{CaF}_2$ . В. Борисова

См. также: Конференция 7193

## ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Редакторы В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева

**8814 П.** Способ приготовления катализаторов, состоящих из активированной окиси алюминия и окиси меди. Тонбридж (Verfahren zur Herstellung von aus aktiviertem Aluminiumoxyd und Kupferoxyd bestehenden Katalysatoren. Tonbridge John Howlett) [The Distillers Co. Ltd.]. Пат. ФРГ 904649, 22.02.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 21, 4931 (нем.)]

Активированную  $\text{Al}_2\text{O}_3$  перед добавлением Cu-соли (разлагающейся в CuO) нагревают отдельно до 500—600°. Вновь охлад.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  пропитывают р-ром Cu-соли (напр., нитратом), высушивают и нагревают в токе воздуха при  $t$ -ре ~450° до полного удаления окислов азота. Затем для повышения каталитич. действия смесь нагревают еще некоторое время до 700—1000° (лучше до 850°). Катализатор применяется для окисления олефинов в ненасыщ. альдегиды. Для приготовления акролена из пропилена и  $\text{O}_2$  при 200—400° вместе с катализатором применяют Se. В. Шацкий

**8815 П.** Промышленный способ получения дисперсной двуокиси кремния с заданной величиной зерна. Стеллинг, Флеммерт (Sätt för teknisk framställning av finfördelat kiseloxid av på förhand fastställd genomsnittlig kornstorlek. Stelling P. O., Flemmert G. L.). Швед. пат. 151931, 18.10.55

Для получения  $\text{SiO}_2$  с заданной величиной зерна Si или его сплав обрабатывают при повышенной  $t$ -ре HCl, получая смесь паров  $\text{SiCl}_4$ , хлорсиланов и других продуктов р-ции. При введении в эту смесь  $\text{O}_2$ , воздуха или воды для окисления и гидролиза величина зерна полученного продукта гидролиза уменьшается с повышением и увеличивается с понижением  $t$ -ры р-ции. К. Герфельд

См. также: Приготовление катализатора 9534

## УДОБРЕНИЯ

Редактор И. Л. Гофман

**8816.** Аммиачная вода как азотное удобрение.

Тод, Симпсон (Ammonia liquor as a nitrogenous fertilizer. Tod H., Simpson K.). J. Sci. Food and Agric., 1956, 7, № 7, 511—516 (англ.)

Проведены полевые опыты по применению аммиачной воды газовых заводов в качестве удобрения для лугов. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 1358.

Г. Рабинович

**8817. Фосфор и фосфорная кислота.**— (Phosphorus and phosphoric acid.—), *Commerc. Fertilizer*, 1956, 92, № 6, 76, 78—82 (англ.)

Приведены данные о мощности азов, масштабах производства элементарного Р и электротермич. и экстракционной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и о потреблении этих продуктов в различных отраслях пром-сти США, в том числе в произ-ве удобрений, кормовых продуктов, моющих средств и др.

Е. Бруцкус

**8818. Фосфорные удобрения, полученные термическими методами.** Маркус (Îngășăminte termofosfatice. Marcus D.), *An. Rom.-Sov. Ser. chim.*, 1956, 10, № 2, 122—148 (рум.)

Обзор термич. методов получения различных фосфорных удобрений, в том числе томасшлака, обесфторенных магниевых фосфатов и др. Перечислены преимущества и трудности, встречаемые при их произ-ве.

Я. Матлис

**8819 П. Способ получения гранулированного нитрата аммония.** Вильямс, Райт, Хендрике (Förfärande för framställning av ammoniumnitrat i kornform. Williams L., Wright L. F., Hendricks R.) [*The Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada, Ltd.*]. Швед. пат. 146680, 31.08.54

Способ получения гранулированного  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  концентрированием его водн. р-ра до т-ры насыщения порядка 115—135° и распылением р-ра с т-рой, лежащей еще выше, в башне с охлаждающей газовой средой, отличающийся тем, что интенсивным охлаждением т-ра капель снижается до 84° и капли, оседающие на поверхностях, кристаллизуются в виде чешуек, которые удаляют из башни и подвергают ступенчатой сушке в газовой среде сначала при 70° до влажности 1,0%, а затем при более низкой т-ре до влажности 0,5%. К. Герцфельд

**8820 П. Получение продуктов конденсации мочевины с формальдегидом, применяемых в качестве удобрений** (Preparation of urea-formaldehyde condensate fertilizer compositions) [Du Pont de Nemours & Co., E. I.]. Англ. пат. 737468, 28.09.55

Продукты конденсации (ПК) мочевины (М) с формальдегидом (Ф) получают при слабом перемешивании 1 моля Ф, 1,5—4,5 молей М и 20—80 молей  $\text{H}_2\text{O}$  при 20—65° и рН 1—6; затем доводят рН до  $\geq 6$  и отделяют осадок ПК или, наоборот, отделяют осадок ПК и доводят его рН до  $\geq 6$ . В качестве агентов, обрывающих цепь, можно добавлять формамид, ацетамид или пропионамид. Перемешивание должно быть достаточным для предупреждения оседания осадка и таким, чтобы первоначальный осадок с размером частиц 2—6 мкм агломерировался в частицы 20—200 мкм. Для нейтр-ции применяют основание, напр.  $\text{CaCO}_3$ , которое удаляет из р-ра анион-к-ты, напр.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , примененной для достижения кислотности, необходимой для конденсации. Продукт, при желании, после просева гранулируют, а затем сушат. Для гранулирования можно добавить крахмал или М. Р-цию можно проводить периодически, непрерывно или непрерывно, а реагенты вводить в трубчатый реактор отдельными потоками. Фильтрат после отделения ПК возвращают в цикл с добавлением свежих реагентов. Ф можно применять в виде водн. р-ра, параформальдегида, троксана, гексаметилентетрамина, диметилмочевин или метилолмочевин, как указано в пат. 641703. Муравьиная к-та, содержащаяся в водн. р-ре, может дать необходимую рН. М можно добавлять в твердом виде или в р-ре. ПК можно употреблять как таковые или в смеси с другими удобрениями, напр. с нитратами, К-солями или фосфатами. ПК с относительно высоким содержанием М можно применять в качестве кормовой добавки для скота. ПК содержит  $\geq 60\%$  N в нерастворимой форме и  $\geq 45\%$  в усвояемой в соответ-

ствии с методами определения, указанными в патенте. Г. Рабинович

**8821 П. Удобрения, содержащие нитрат кальция, и способ снижения кислотности растворов или плавов нитрата кальция, содержащих фосфорную кислоту** (Calcium nitrate fertilizer products and a process for lowering the acidity of acid phosphatic solutions or melts of calcium nitrate) [Stamicarbon N. V.]. Англ. пат. 729603, 11.05.55

Р-р или плав  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , полученный азотнокислотным разложением природного фосфата с последующей кристаллизацией  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , подают непрерывно и одновременно с  $\text{NH}_3$ , предпочтительно с газом, но можно с водн. р-ром, в резервуар с перетоком, регулируя рН в пределах от 4 до 5 и поддерживая т-ру  $> 60^\circ$ . Из выходящей по перетoku пульпы отделяют образовавшийся преципитат, а затем из р-ра получают  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

Е. Бруцкус

**8822 П. Способ получения удобрения, растворимого в растворе цитрата аммония и содержащего главным образом дикальцийфосфат** (Process for the production of an ammonium-citrate soluble-fertilizer containing mainly secondary calcium phosphate) [Österreichische Stickstoffwerke A.-G.]. Англ. пат. 726848, 23.03.55

Вытяжку, полученную разложением природного фосфата (ПФ) минер. к-той, предпочтительно  $\text{HNO}_3$ , нейтрализуют  $\text{NH}_3$  в присутствии 0,5—4%-ного растворимого соединения Mg (считая на ПФ), которое можно добавлять к ПФ, к-те, вытяжке или р-ру  $\text{NH}_3$ . Осаждение можно проводить при т-ре  $> 55^\circ$ , причем образуется безводн. дикальцийфосфат (I), или при т-ре  $< 55^\circ$  и сушить полученный I при 300°. Р-р после отделения I можно обработать  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  для осаждения Ca и Mg и получить р-р  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Это осаждение можно проводить одновременно с осаждением I, для чего вытяжку, содержащую соединение Mg, нейтрализуют  $\text{NH}_3$  до рН 4, а затем продолжают осаждение с помощью  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  до рН 7—8 и отфильтровывают осадок. Избыток  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в маточном р-ре можно нейтрализовать  $\text{HNO}_3$  и получить р-р  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Пример. ПФ разлагают  $\text{HNO}_3$  при перемешивании при 40°, повышают т-ру до 50°, добавляют р-р, содержащий  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , до рН 4 и отфильтровывают осадок, содержащий безводн. I, весь Ф и другие примеси. К маточному р-ру, содержащему нитраты  $\text{NH}_4$ , Ca и Mg, при 60° добавляют р-р  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  до рН 7—8, причем осаждают  $\text{CaCO}_3$ , содержащий немного Mg. Оставшийся р-р  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  можно частично использовать для приготовления р-ра для преципитирования, а остальное его кол-во (после выпаривания) вместе с  $\text{CaCO}_3$  — для получения нитрата Ca-NH<sub>4</sub>.

Е. Бруцкус

**8823 П. Способ получения смешанных удобрений.** Форстер, Бюттене (Verfahren zur Herstellung von Mischdüngern. Vorster Fritz, Büttgens Walter) [Chemische Fabrik Kalk G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 930088, 11.07.55

Дополнение к пат. ФРГ 897582 (РЖХим, 1955, 14419). Аммонизированный суперфосфат (АС) смешивают: а) с продуктом азотнокислого разложения природных фосфатов, частично или полностью аммонизированным; б) с частично аммонизированным продуктом разложения, смесь затем аммонизируют; в) с продуктом разложения, затем смесь частично или полностью аммонизируют. АС можно предварительно смешать с  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . К смеси можно добавить соли К, в частности  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Полученные смеси гранулируют с добавлением горячего конц. р-ра  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Е. Бруцкус

См. также: Содерж. F в почве 10692. Усвояемость почвой азотистых соед. 9182



## ПЕСТИЦИДЫ

Редактор Ю. А. Баскаков

8824. Одновременное использование пестицидов и паразитов. Бамгарднер (Synchronize pesticides and parasites. Bumgardner R. J., Calif. Farmer, 1956, 204, № 11, 584 (англ.).

Рассмотрен вопрос о применении инсектицидов в связи с использованием против вредных насекомых их естественных паразитов и хищников. Минер. масла, S и инсектициды с коротким периодом остаточного действия — ротенон, пиретрум и никотин — менее всего поражают полезных насекомых. Опыливание для паразитов обычно более вредно, чем опрыскивание.

Е. Гранин

8825. Гигиенические требования к защите растений. Бер (Hygienische Forderungen im Pflanzenschutz. Bär F.) Mitt. Biol. Bundesanst. Land- und Forstwirtschaft., 1956, № 85, 96—108 (нем.).

8826. Влияние химических обработок на биоценоз яблоневых садов. Штейнер (Über den Einfluß chemischer Mittel auf die Biozönose von Apfelanlagen. Steiner H.) Mitt. Biol. Bundesanst. Land- und Forstwirtschaft., 1956, № 85, 48—52 (нем.).

Цель работы — разработка методики опрыскивания, безопасной для полезных и подавляющей вредных насекомых. Дано график. изображение результатов хим. обработок яблоневых садов. Установлена зависимость биоценоза от характера обработки. Наиболее благоприятна обработка летом, не рекомендуется зимняя обработка, а также опрыскивание контактными инсектицидами после цветения. Применявшиеся инсектициды не указаны.

С. Иванова

8827. Инсектицидные приманки. Нудельман З. Н., Природа, 1956, № 8, 88—91

8828. Достижения в технологии производства ГХЦГ. Попеску (Progrese in tehnologia insecticidului 1, 2, 3, 4, 5, 6 hexachlorocyclohexan. Popescu V.), Rev. chim., 1956, 7, № 4, 229—232 (рум.; рез. русс., нем.).

Описываются наиболее важные методы произ-ва ГХЦГ, приведенные в литературе, а также исследования по получению ГХЦГ, проведенные в РНР. А. Грапов

8829. Получение гексахлорциклогексана с помощью солнечного света. Жан (Proizvodnja heksaklorcikloheksana pomoću sunčanog svijetla. Jean Alfred), Kemija u industriji, 1956, 5, № 1, 5—6 (хорв.; рез. англ., франц., нем.).

Описано получение ГХЦГ хлорированием бал. на солнечном свете в приборе, представляющем собой систему стеклянных холодильников. Процесс регулируют нагреванием или охлаждением отдельных частей системы или прекращением действия света. А. Грапов

8830. Термическое разложение некоторых тиофосфорных инсектицидов. Мак-Ферсон, Джонсон (Thermal decomposition of some phosphorothioate insecticides. McPherson James B., Jr., Johnson Gerald A.), J. Agric. and Food Chem., 1956, 4, № 1, 42—49 (англ.).

Паратион (I), метилпаратион (II), хлортион (III), малатион (IV) и инсектицид 4124 (O,O-диметил-O-2-хлор-4-нитрофенилтиофосфат) (V) изомеризуются и разлагаются при  $t \geq 270^\circ$ , причем I, II, III и V — в 2 стадии. 1-я стадия характеризуется вскипанием с выделением тепла и газа, 2-я — возгоранием и выделением черного дыма, в остатке — углистое в-во; для IV наблюдалась только 1-я стадия. Кинетика разложения подчиняется ур-нию Аррениуса зависимости скорости р-ции от  $t$ -ры (дан график):  $\lg k = (E/2,303R)(1/T) + C$ . В 1-й стадии разложения II образуются  $(CH_3)_2S$ ,  $SO_2$ , смесь 70% фенил- и 30% 4-нитрофенилметалфосфатов и

неизвестные в-ва. Изомеризация и разложение при низких  $t$ -рах ( $65, 80$  и  $115^\circ$ ) определялись по изменению содержания S в группе C = S.  $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ,  $Cu_2Cl_2$ ,  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  и  $CuCl_2$  катализируют разложение II.

А. Грапов

8831. Фитотоксичность растворителей и эмульгаторов, используемых при получении инсектицидных препаратов. Гаст, Эрли (Phytotoxicity of solvents and emulsifiers used in insecticide formulations. Gast R., Early J.), Agric. Chemicals, 1956, 11, № 4, 42—43, 137, 139 (англ.).

Изучено токсич. действие (ТД) 0,1—1,0%-ных водн. р-ров эмульгаторов (Э) и 0,5—5,0%-ных эмульсий р-рителей (Р) при опрыскивании ими семян сахарной кукурузы, огурцов, хлопчатника, лимских бобов, табака и томатов, а также ТД при обработке корней семян томатов и табака 0,001—1%-ными р-рами Э. Все изученные Р в 5 раз менее токсичны для растений, чем Э. Из Р наиболее фитотоксичен трибутилфосфат, который в конц-ии 0,5% серьезно повредил все изученные виды растений.

Ю. Баскаков

8832. Химические методы борьбы со свекловичным долгоносиком. Васильев В., Защита растений от вредителей и болезней, 1956, № 1, 40—43

Описано применение хлорорганич. инсектицидов (ДДТ, ГХЦГ, хлортена, хлорфена и хлоридана) для защиты сахарной свеклы от свекловичного долгоносика путем протравливания семян, опрыскивания посевов и внесения препаратов в почву. А. Грапов

8833. Применение гексахлорана в борьбе с проволочником. Старовойтов К., Соколов В., Защита растений от вредителей и болезней, 1956, № 1, 37—38

Опыливание семян кукурузы 12%-ным dustом ГХЦГ при норме расхода 1,6—2 кг/га с предварительным их увлажнением (5—10 л воды на 1 ц семян) дало увеличение урожая зеленой массы с 97 до 229—234 ц/га. При поливе суспензией ГХЦГ урожай увеличился на 54%. Опыты проводились на участках, сильно зараженных проволочником (40—60 личинок на 1 м<sup>2</sup>). А. Грапов

8834. Препараты ДДТ и ГХЦГ в борьбе с яблонной и вишневой тлями. Щербakov В. В., Сб. работ по агротехн., селекции и защите растений плодовых культур (Мелитопольск. науч.-исслед. ст. плодоводства). Киев, Госсельхозиздат УССР, 1956, 121—126

20%-ные масляные концентраты ДДТ и ГХЦГ в 0,6—3%-ных конц-иях снижают зараженность фруктовых деревьев яблонной тлей на 98—100%. Аналогичные результаты против яблонной и вишневой тлей дают 1%-ная эмульсия солярового масла на глине с добавлением 3% dustа ДДТ, 2%-ная водн. суспензия dustа ГХЦГ, 1%-ная эмульсия солярового масла на белой глине с 1,5% dustа ГХЦГ и 12%-ный dust ГХЦГ. Обработку деревьев препаратами ГХЦГ необходимо производить до цветения. Оптимальный результат все препараты дают при применении в период «зеленого конуса» на почках.

А. Грапов

8835. Испытание токсического действия гексахлорана и ДДТ в отношении сленней (сем. Tabanidae). Волкова М. И., Дилектова М. А., Уч. зап. Казанского ун-та, 1956, 116, № 1, 195—198

Изучена токсичность 12%-ного dustа ГХЦГ и 5,5%-ного dustа ДДТ для сленней родов *Chrysopa*, *Tabanus* и *Chrysops*. Чувствительность *Chrysopa* выше, чем *Tabanus* и *Chrysops*. ГХЦГ эффективнее, чем ДДТ в 3—4 раза.

А. Грапов

8836. Оценка ДДТ, ГХЦГ, алдрина и дильдрина как средств предохранения овечьей шкуры. Ричес, О' Салливан (The value of DDT, BHC, aldrin and dieldrin for the protection of sheep against body

strike. Riches J. H., O' Sullivan P. J.), Austral. Veterin. J., 1955, 31, № 10, 258—262 (англ.)

Проведено сравнение эффективности ДДТ, ГХЦГ, альдрина (I) и дильдрина (II) для защиты овец от повреждений кожи. Овцы (в загоне), обработанные одним из инсектицидов, подвергались действию взрослых особей и личинок мух *Lucilia cuprina*, посаженных на кожу. Все инсектициды в испытанных конц-ях дают более длительную защиту от *L. cuprina* при обработке опрыскиванием до полного смачивания шерсти и увлажнения кожи, чем при опрыскивании только поверхности шерсти. Обработку следует проводить в период отрождения личинок. Наименее активен ДДТ. Опрыскивание 0,01%-ным  $\gamma$ -ГХЦГ обеспечивает защиту овец (в неделях): на 6—7; I и II в тех же конц-ях — на 7—8, 0,25%-ным  $\gamma$ -ГХЦГ на 13—14, I—16—17 и II на 18. Оптимальная конц-я I и II для защиты овец сроком на 3—4 месяца 0,05—0,1%.

М. Галашина  
8837. Металлхлорид как фумигант для дезинсекции зерна. Черковская А., Кузьмина Н., Мукомол.-элеват. пром-сть, 1956, № 7, 9—10

Исследована пригодность металлхлорида (I) для фумигации зерна. При газации в пустой стеклянной герметической посуде для полной гибели амбарного долгоносика (АД) требуется  $15 \text{ г/м}^3$  при 2-суточной экспозиции (СЭ) или  $8 \text{ г/м}^3$  при 2-суточной экспозиции (ДЭ). Полная смертность личинок и куколок АД достигается в течение СЭ при норме расхода (НР) I  $11 \text{ г/м}^3$  или  $8 \text{ г/м}^3$  при ДЭ; полная гибель АД в стадии яйца достигается соответственно при НР I  $9 \text{ г/м}^3$  и  $5 \text{ г/м}^3$ . Для 100%-ной смертности АД в зерне при ДЭ требуется I  $25 \text{ г/м}^3$ , при 3-суточной экспозиции —  $15 \text{ г/м}^3$ . Булавоусый мучной хрущак полностью гибнет в случае СЭ при НР I  $11 \text{ г/м}^3$ , в случае ДЭ при НР I  $6 \text{ г/м}^3$ ; рисовый долгоносик — соответственно при НР I  $7 \text{ г/м}^3$  и  $3 \text{ г/м}^3$ . Токсич. действие I максимально при 20°. Обработка I не снижает семенных качеств зерна голозерных и плевчатых культур.

И. Мильштейн  
8838. Пути применения фосфорорганических соединений. Арбузов Б. А., Хим. наука и пром-сть, 1956, I, № 1, 109

Краткое сообщение о конференции по фосфорорганич. соединениям (Казань, декабрь 1955 г.). Д. Тумаркин  
8839. О применении препарата НИУИФ-100 для борьбы с паноретниковой нематодой. Олсевич Г. П., Бюл. Гл. ботан. сада АН СССР, 1956, № 24, 81—89

Для уничтожения листовой нематоды *Aphelenchoides olesistis* Ritzema-Bos. паноретники обрабатывали 0,05; 0,07 и 0,01%-ными р-рами препарата НИУИФ-100 (I) или поливали почву 0,4%-ным р-ром I ( $100 \text{ см}^3/1000 \text{ см}^3$  почвы) 4 раза через 10 дней. I убивает нематод, но не убивает яиц, поэтому обработку следует повторить через 10 дней. Погружение зараженных растений в р-р I не эффективно и вредит на растения.

К. Швецова-Шилова  
8840. Авиационно-химический метод борьбы с сосущими вредителями хлопчатника препаратами внутрирастительного действия. Журавская С. А., Матвеев М. А., Изв. АН УзССР, 1956, № 1, 23—33 (рез. узб.)

Авиаопрыскивание хлопчатника меркаптофосом ( $0,5 \text{ кг/га}$  в 100 л) и октаметилом ( $1,5 \text{ кг/га}$ ) высокоэффективно против паутинного клещика (*Tetranychus urticae* Koch), бахчевой или хлопковой тли (*Aphis gossypii* Koch), акациевой тли (*Aphis laburni* Kltmb.) и большой хлопковой тли (*Acyrtosiphon gossypii* Mordv.). Продолжительность действия препаратов 25—35 дней.

А. Гранов  
8841. Эффективность шрадана для паразитирующих на хлопчатнике клещей вида *Tetranychid*. Де, Ронар (Effects of schradan on tetranychid cotton mites. De R. K., Konar Gora, J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 2, 250—251 (англ.)

Хлопчатник обрабатывали 0,3 и 0,5%-ным р-ром в воде шрадана (I), содержащего, кроме октаметилтетраамида пирофосфорной к-ты, его высший гомолог  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_5 \text{P}_2\text{O}_5$ . Смертность клещей на верхней, средней и нижней частях растения при конц-ях I 0,3% через 24 часа составила соответственно 90,5; 94,7; 82,7%; через 72 часа 95,4; 94,6; 77,5%; при конц-ях 0,5% через 24 часа 92,9; 95,6; 96,2 и через 72 часа 98,8; 96,9; 97,2%.

К. Швецова-Шилова  
8842. Действие шрадана на рост и фотосинтетический пигмент хлопчатника. Хачкайло, Эргл (Effect of schradan on growth and photosynthetic pigments of the cotton plant. Hachskaylo Joseph, Ergle David R.), Bot. Gaz., 1955, 117, № 2, 120—126 (англ.)

Изучение влияния шрадана (I) на рост и фотосинтез. пигмент хлопчатника (X) показало, что конц-я 10—100  $\text{мг/кг}$  стимулируют рост X в сравнении с контролем. Более высокие конц-ии фитотоксичны. I во всех конц-ях при обработке X в стадии вызревания семян понижает их выход, однако оказывает слабое воздействие на свойства семян и волокна. Конц-ия хлорофилла и каротиноидов в листьях прямо пропорциональна конц-ии I в питательном р-ре.

М. Галашина  
8843. Устойчивость комнатной мухи к фосфорорганическим инсектицидам. Кейдингг (Resistance to organic phosphorus insecticides of the housefly. Keiding J.), Science, 1956, 123, № 3209, 1173—1174 (англ.)

Описаны результаты применения паратиона (I), диазинона (II) и Байер 21/199 (3-хлор-4-метил-7-оксикумарин-О,О-диэтилтиофосфат) (III) против комнатных мух, устойчивых к хлорированным углеводородам. Применение I в течение 3 лет вырабатывает устойчивость мух к яду, вследствие чего  $\text{LD}_{50}$  возрастает в 2—3 раза против нормального. Устойчивость к II и III значительно больше ( $\text{LD}_{50}$  возрастает при систематическом применении в 10—20 раз), в связи с чем возможность применения их против мух ставится под сомнение.

М. Галашина  
8844. Разработка комплексных препаратов для борьбы с вредителями хлопчатника и трав. Степанов Ф. А., Итоги работ Всес. н.-и. ин-та хлопководства, 1954 (1956), № 4, 71—72

Комбинированные препараты, содержащие 8% ДДТ + 3,3% метафоса (I) (или вофатоса (II)) + 50% S + 38,7% кувайской глины, дали смертность тлей через сутки с I 96,2% и с II 98,4%.

А. Гранов  
8845. Повышение эффективности химического метода борьбы с тлями хлопчатника. Проценко К. П., Итоги работ Всес. н.-и. ин-та хлопководства, 1954 (1956), № 4, 37—39

Потери урожая хлопчатника от бахчевой тли (БТ) в опытах 1952 г. при сильном заражении (более 100 тлей на куст) составили 51,5%. Однократная профилактич. обработка сорняков в окружении хлопковых полей 2%-ной минерально-масляной эмульсией с последующим скашиванием и удалением сорняков вдвое снижает зараженность хлопчатника БТ. Опрыскивание хлопчатника анабазин-сульфатом против БТ в дозе 0,5  $\text{г/га}$  с добавлением 2  $\text{г}$  хозяйственного мыла дает высокий эффект при условии качеств. обработки. И. Мильштейн

8846. Изучение эффективности новых синтетических и комбинированных препаратов. Успенский Ф. М., Козлова Л. Н., Итоги работ Всес. н.-и. ин-та хлопководства, 1954 (1956), № 4, 39—43

Наиболее эффективными и устойчивыми для борьбы с клещами являются комбинированные препараты с добавкой быстродействующих ядов — тиофос (I), препарат 47 (II), анабазинсульфат (III) и др. При добавлении к молотой S ДДТ эффективность падает. При добавле-

нии ДДТ к смеси I и S, I и II, I и III понижения токсичности не наблюдалось. Хорошие результаты показали 0,5%-ный карбофос и 0,25%-ный метафос при дозе 750 л/га (смертность 62%). S + I при соотношении 1:1 в кол-ве 50 кг/га дают смертность 67%; пылевидная колл. S при опылении (50 кг/га) — 79% и при опрыскивании (1,5%-ная суспензия 750 л/га) — 33%.

К. Швецова-Шиловская  
8847. Опыты борьбы с устойчивым рыжим тараканом. Беддингфилд (Latest Corpus Christi field tests on the resistant German roach. Beddingfield W. D.), Pest Control, 1956, 24, № 6, 16 (англ.)  
Описано применение диазинона (I) для борьбы с рыжим тараканом, устойчивым к хлорированным углеводородам. Помещению автора, I — одно из лучших средств, более совершенное, чем хлоран. Для борьбы с черным и рыжим тараканами предлагаются фосфорорганические инсектициды: малрин, диптерекс, хлорпирон, малатион и диазинон.

М. Галашина  
8848. Мошка на листьях вики на западе Центральной Англии. Гэр, Гайл (Vetch leaf midge in the East Midlands. Gair R., Guile C. T.), Plant Pathol., 1956, 5, № 2, 69—72 (англ.)

*Dasyneura viciae* наносит большой ущерб урожаю семян вики. Хорошие результаты в борьбе с *D. viciae* получены при опрыскивании посевов эмульсиями ДДТ (2,5 л 25%-ной эмульсии в 125 л воды на 1 га) и дильдрин (то же 15%-ной эмульсии) в конце июня или начале июля. Приведен цикл развития мошки и описаны другие вредители вики.

С. Иванова  
8849. Основные виды вредителей растений в Аллахабаде и борьба с ними. Уэсли (Major insect pests of vegetables in Allahabad U. P. and their control. Wesley W. K.), Allahabad Farmer, 1956, 30, № 3, 121—128 (англ.)

Подробно описаны местные виды вредителей картофеля *Gnathoschema (Phthorimoea) operculella* Zell. и *Agrotis ypsilon* Rott. или *A. flammata* Schiff и методы борьбы с ними (отбор, холодное хранение, обработка складов CS<sub>2</sub>, нефтью, ДДТ, гаммаксаном, а растений — ДДТ, ГХЦГ, арсенатом свинца). К. Швецова-Шиловская

8850. Протравливание семян овощей для борьбы с корневыми мухами. Эллере (Zur vorbeugenden Bekämpfung von Wurzelfliegen bei Gemüse durch Saatgutbehandlung. Ehlers M.), Mitt. Biol. Bundesanst. Land-und Forstwirtsch., 1956, № 85, 151—154 (нем.)

Описано протравливание семян моркови (М), лука (Л) и свеклы (С) высокопроцентными препаратами линдана (80%), дильдрин (90%), андрин (90%) и изодрина (90%). 1 кг семян М, Л или С смешивали с 50—200, 25—100 и 300—100 г препарата, соответственно, и затем увлажняли водой. Урожай М увеличился в 1,1—1,15, Л в 4,5—5,5, С в 1,61—1,33 раза при уменьшении кол-ва червивых плодов.

А. Гранов  
8851. Вредители виноградной лозы и борьба с ними. Гадре (Pests of grapevine and their control. Gadre N. H. T. R. G. B. A. K.), Farmer (India), 1956, 7, № 6, 73—76 (англ.)

Жучок *Udadya* уничтожает однократное или двукратное опрыскивание суспензиями 5—10%-ных препаратов ДДТ или ГХЦГ (2 кг/20 000 л воды на 1 га).

С. Иванова  
8852. Сезонная защита голландского вяза от вредителей и болезней. Беккер (Seasonal control of Dutch elm disease and insect pests of elms in mass. Becker W. B.), Trees, 1956, 16, № 4, 8—9, 18—19 (англ.)

Описаны методы борьбы с короедом, землемером, личинками жуков (ЛЖК), повреждающими листья, клещиками и тлями, японским жуком и болезнями голландского вяза. Для борьбы против короеда и землемера

рекомендуется опрыскивание 2%-ной эмульсией ДДТ (суспензии не эффективны) или 12%-ной эмульсией ДДТ в кол-ве 9—45 л на 1 большое дерево. Против ЛЖК применяют опрыскивание 0,1%-ной водн. эмульсией или суспензией ДДТ, или метоксихлора, против клещей — 0,06%-ной эмульсией арамета. Для одновременного опрыскивания против комплекса вредителей рекомендуется к 2%-ной эмульсии ДДТ добавлять 0,2% малатиона.

М. Галашина  
8853. Насекомые, вредящие тапиоковой крупе, и борьба с ними. Пингале, Мутху, Шарангани (Insect pests of stored tapioca krunge, and their control. Pingale S. V., Muthu M., Sharangani M. V.), Bull. Cent. Food Technol. Res. Inst., Mysore, 1956, 5, № 6, 134—136 (англ.)

Установлено, что *Araccerus fasciculatus* (De G.), *Stegobium paniceum* (L.), являются основными вредителями тапиоковой крупы при хранении; жутовые мешки, пропитанные смесью линдан-дильдрин (3,77 : 3,77 мг/дм<sup>2</sup>), остаются токсичными к этим насекомым в течение 6 месяцев. 100%-ная гибель насекомых получена при фумигации крупы CH<sub>3</sub>Br (32 г/м<sup>3</sup>) и дибромэтаном (64 г/м<sup>3</sup>).

Е. Гранин  
8854. Токсикологические проблемы использования системных инсектицидов на домашнем скоте. Раделефф, Вудард (Toxicological problems in the use of systemic insecticides for livestock. Radelleff R. D., Woodward George T.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 1, 89—91 (англ.)

Системные инсектициды, вводимые в тело домашних животных (ДЖ) с целью борьбы с вредными насекомыми, должны быть безопасными для ДЖ и оставлять миним. кол-ва токсич. остатков в тканях ДЖ и в молоке. Рассмотрены затруднения, возникающие при введении инсектицидов различными способами.

Ю. Баскаков

8855. Борьба с насекомыми при увеличении поголовья скота (More livestock... More insect pests.—), Agric. Res., 1956, 5, № 1, 14 (англ.)

Увеличение поголовья скота влечет к расширению орошаемых пастбищ, которые являются причиной размножения многих вредных насекомых — переносчиков заболеваний человека и животных. Борьбу с паразитами на молочном скоте рекомендуют проводить при помощи пиретринов и аллиарина с синергистами, линдана, метоксихлора, а на мясном скоте — токсафена, линдана и ДДТ (отдельно и в комбинациях).

Е. Гранин

8856. Борьба с вредными насекомыми с помощью Co<sup>60</sup>. Клар (Revolutionierende Schadinsekten-Bekämpfung. Klar E.), Prakt. Chem., 1956, 7, № 4, 122—123 (нем.)

Описано действие  $\gamma$ -излучения радиоактивного Co<sup>60</sup> на *Callitroga hominivorax*: женские особи погибают, мужские становятся стерильными.

А. Гранов  
8857. Энзиматическое определение малых количеств инсектицидных фосфорорганических соединений.

Янок, Ремка (Enzymatische urövanie malých množstiev insekticidných zlúčenin fosforu. Janok J., Remka R.), Chem. zvesti, 1956, 10, № 3, 177—182 (словац., рез. русск., нем.)

Описан метод определения малых кол-в препаратов паратиона (I), основанный на торможении действия холинэстеразы (ХЭ). Торможение I сильно зависит от происхождения и чистоты ХЭ. Метод испытан в районе, где находились следы I после опрыскивания препаратом «Эктокс 20», и рекомендуется для исследования токсичности фосфорорганических соединений при применении совместно с чувствительным хим. методом.

Н. Мильштейн



8858. Новые четвертичные аммониевые гермициды. Ботрайт, Ло, Нидерхаусер, Рейни (New quaternary germicide. Botwright W. E., Law A. B., Niederhauser W. D., Rainey J. L.), Soap and Chem. Specialties, 1956, 32, № 5, 207, 209, 211, 213 (англ.)

Описано новое гермицидное соединение — диметилдидоценламмонийхлорид ф-лы  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2 \times \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^- (\text{I})$ , получаемое взаимодействием диизобутилена с HCl, действием бутадиена на образовавшийся трет-хлористый алкил с образованием хлористого доцененила; при р-ции последнего с диметиламином получается I. Он представляет собой белый кристаллич. порошок с т. пл.  $150^\circ$ . Выпускается в виде 70%-ного водн. р-ра и 60%-ного р-ра в изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ . Истинный водн. р-р I образуется при комнатной т-ре только до конц-ии 0,5%. При конц-иях 5—25% образуется гель с максим. вязкостью при 7,5%. Поверхностная активность при  $20^\circ$  (в  $\text{дн/см}$ ) соответственно равна 25,3, 38,1 и 45,7 для 0,1, 0,01 и 0,001%-ных р-ров. Токсичность I для белых крыс ( $\text{LD}_{50}$  орально) 400 мг/кг. Токсичность I для микроорганизмов характеризуется следующими данными (приведены микроорганизм, микробицидное и микростатич. разведение I в  $1 \cdot 10^{-3}$ ): граматрицательные бактерии — *Brucella melitensis* 256, 512; *Proteus vulgaris* 8, 12; *Pseudomonas aeruginosa* 8, 16; *Salmonella pullorum* 32, 32; *S. typhosa* 64, 64; грамположительные — *Clostridium welchii* 1000, 1000; *Micrococcus pyogenes* var *aureus* 256, 2000; *Streptococcus fecalis* 256, 1000; *S. pyogenes* 16 000, 16 000; грибки — *Pityrosporum ovale* 128, 128; *Saccharomyces cerevisiae* 512, 512; *Aspergillus niger* 3,2, 12, 8; *Trichophyton interdigitale* 128, 250. Эффективные конц-ии I против некоторых вирусов колебались от 0,1% для вируса табачной мозаики до 5% для вируса хронич. болезни дыхательных путей. I может применяться для дезинфекции промышленных, с.-х. и домашних помещений, в качестве промышленного антисептика, антистатик. агента и т. д. З. Нудельман

8859. Новый препарат ТМТД против грибных болезней кукурузы. Шевченко Ф. П., Кукуруза, 1956, № 2, 56—57

Протравливание семян кукурузы 50%-ным препаратом ТМТД (тетраметилтиурамдисульфид) обеззараживает семена от пузырчатой головни и фузариоза, способствует увеличению кол-ва женских соцветий и более раннему их образованию, увеличивает урожай зеленой массы. При протравливании granoзаном развитие растений протекает слабее, урожай зеленой массы ниже.

И. Мильштейн

8860. Эффективность протравливания семян кукурузы granoзаном. Калашников К., Защита растений от вредителей и болезней, 1956, № 1, 35—36.

Протравливание семян кукурузы granoзаном оказывает стимулирующее действие на всхожесть семян, рост и развитие кукурузы при снижении поврежденных растений с 31,8% до 10,4%. Урожай зеленой массы гибридного сорта ВНР 42 увеличился на 78%. Оптимальный расход препарата 1,5 кг на 1 т семян. А. Гранов

8861. Опыты применения фунгицидов против истинной мучинетой росы и пятнистости листьев вишен. Миллер (Fungicide tests on powdery mildew and cherry leafspot. Miller Paul R.), Agric. Chemicals, 1956, 11, № 2, 55—56, 97, 99, 101 (англ.)

Описаны результаты 5-летних опытов применения фунгицидов против истинной мучинетой росы (МР) (*Podosphaera oxycanthae*) и пятнистости листьев (ПЛ) (*Coccomyces hiemalis*) вишен в западном Нью-Йорке. Хорошие результаты в борьбе с обоими заболеваниями получены при применении 4 комбинации обработок актидионом (2 мг/кг) с серой (1 г/л) с интервалами в 14 дней. Начало обработки между 10 и 15 июня.

Применение Cu-содержащих фунгицидов эффективно только против ПЛ, фербама — против МР; фенилмеркурпроизводные ожигали растения. С. Иванова

8862. Эффективность применения дуста хлорокиси меди для борьбы с болезнями томатов. Парфенова М. Е., Науч. зап. Львовск. с.-х. ин-та, 1955, 5, 172—175

Дуст хлорокиси Cu (I) более эффективен для борьбы с септорией, макроспориозом на листьях и плодах, фитофторой, водянистой и вершинной гнилью томатов, чем бордосская жидкость. Обработка I повышает кол-во яблочной и аскорбиновой к-т по отношению к контролю в плодах томатов.

И. Мильштейн

8863. Влияние органических фунгицидов на прорастание и дыхание *Myrothecium verrucaria*. Уокер (Germination and respiration responses of *myrothecium verrucaria* to organic fungicides. Walker Alma T. O. v. s.), Iowa State Coll. J. Sci., 1955, 30, № 2, 229—241 (англ.)

Исследовано влияние на прорастание спор и на дыхание спор и мицелия *Myrothecium verrucaria* — р-ров 9 органич. фунгицидов (Ф): актидионо (I), п-бензохинона (II), этиленбисдитиокарбамата Na (III), тетрахлорп-бензохинона (IV), 1,4-нафтохинона (V), пентахлорфенола (VI), 2,4-динитрофенола (VII), тетраметилтиурамдисульфид (VIII) и этилмеркурхлорида (IX). Нерастворимые в воде Ф (IV и V) растворены в 1—2 мл метилцеллозольва, диоксиана или спирта и добавлены к 100 мл воды, осадок отфильтрован, абс. конц-ии IV и V в р-рах не установлены. Наблюдалась линейная зависимость прорастания спор от конц-ии Ф.  $\text{LD}_{50}$  колебалась у различных Ф от 2 до 90 мг/кг (в порядке возрастания: IX, I, VI, VIII, II, III, VII). По эффективности торможения дыхания Ф, за исключением I, располагаются в том же порядке. Полностью тормозит дыхания спор только IX и VII. Зависимость действия различных Ф на дыхание от экспозиции различна: торможение I и III увеличивается со временем, VIII уменьшается, VII не изменяется.  $\text{LD}_{50}$  для мицелия, за исключением VI и VII, выше, чем для спор.

С. Иванова

8864. Борьба с *Podosphaera leucotrichia* на яблонях. Гамильтон, Школьник (The 1955 outbreak of powdery mildew on apples. Hamilton J. M., Szkolnik Michael), Tennessee Hortic., 1956, 34, № 6, 5—8 (англ.)

Органические фунгициды типа каптана и глиодина, а также карбаматы, не активны против *P. leucotrichia*. Высоко эффективна S, активность которой увеличивается с повышением т-ры (оптимальные т-ры для роста грибка 23—30°). Несколько менее активен каратан, который, однако, фитоотоксичен, особенно при повышенной т-ре. Исключительно активным оказался в лабор. опытах ортол-D. Из испытанных антибиотиков наиболее активен актидион в кол-ве 1 мг/кг в смеси со смачивающей S.

З. Нудельман

8865. Определение равномерности слоя фунгицида, нанесенного лабораторным опрыскивателем на предметные стекла. Фонтана, Пасторелли (Determinazione dell'uniformità dei depositi sui vetrini irrorati con l'apparecchiatura per la determinazione dell'attività anticrittogamica in laboratorio. Fontana Paolo, Pastorelli Luciana), Ann. chimica, 1954, 44, № 12, 982—987 (итал.)

Исследована воспроизводимость получения равномерного слоя при опрыскивании предметных стекол (ПС) фунгицидным препаратом для последующего определения фунгицидного действия этого препарата на споры (прорастание в капле суспензии на ПС). ПС, укрепленные на вращающемся диске, опрыскивались из калиброванного пульверизатора препаратами хлорокиси Cu и Cu (40 и 16% Cu) и дитаном Z-78, содержащим







ещи, или ненасыщ. алифатич. или ароматич. карбоновых или сульфоновых к-т, их ангидридов, галогидангидридов, эфиров и других реакционноспособных производных со свободными от аутоксидирующей группы сульфированными в ядре ариламинами со свободной аминогруппой, причем, но меньшей мере, одно из реагирующих в-в должно содержать группу  $\text{CF}_3$  и остаток дифенилового эфира (далее называется дифенилэфир) или дифенилсульфида. В качестве ароматич. аминсульфокислот особенно пригодны сульфокислоты аминодифенилов, аминодифенил-эфиров, -сульфидов, -сульфокислот, -сульфонов, -метанов, -кетон, -мочевин или -тиомочевин, аминотильбензов и аминобензанилидов, а также сульфокислоты анилина, анизидина, галогеноанилина и т. д. и в особенности алкил-а галогидозамещенные производные перечисленных к-т. Для улучшения растворимости в воде арилы можно дополнительно сульфировать или галогенировать. Так, 1 моль 4-метил-4'-трифторметил-2'-аминодифенилэфирсульфоновой-2 к-ты (полученной конденсацией 1-хлор-2-нитро-4-трифторметилбензола с *n*-крезолом и последующим восстановлением продукта *p*-ции) суспендируют в сухом  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , добавляют по каплям при  $20^\circ$  1 моль хлорангидрида жирной к-ты из пальмового масла (мол. в. 220) и перемешивают при  $20-35^\circ$  до исчезновения *p*-ции на свободную аминокислоту, после чего подщелачивают  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + фенолфталеин, стоняют с паром  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , остаток подкисляют  $\text{HCl}$ , осадок промывают петр. эфиром для удаления избыточной жирной к-ты и получают в чистом виде 4-метил-4'-трифторметил-2'-лауриламидодифенилэфирсульфоновую-2 к-ту. Описано также получение к-т 4-хлор- и 4-трет-амил-4'-трифторметил-2'-(3'',4''-дихлорбензамидо)-дифенилэфирсульфоновых-2, 4-хлор-4'-трифторметил-2'-(3'',4''-дихлорбензамидо)-дифенилсульфидсульфоновой-2, 4-метил-4'-(3''-трифторметилбензамидо)-дифенилэфирсульфоновой-2', 4-хлор-4'-трифторметил-2'-(4''-хлорфенилацетиламино)-дифенилэфирсульфоновой-2, ди-(2-сульфоксид-4-хлор-4'-трифторметилдифенилэфир-2')-сукцинимид, 4,5-дихлор-2-(3''-трифторметилдифенилэфиркарб-6'-4'')-анилидосульфоновой-6(*N*-соли), 4-трифторметил-2-(4''-хлордифенилэфиркарб-6'-4'')-анилидосульфоновой-6(*N*-соли), 4-трифторметил-2-(4''-хлордифенилэфирсульф-4'')-анилидосульфоновой-6, 4-хлор-4'-трифторметил- и 4,4'-дихлор-2'-(3''-трифторметил-4'-хлорбензолсульфамидо)-дифенилэфирсульфоновых-2, 4-трифторметил-4'-3''-трифторметил бензолсульфамидо)-дифенилэфирсульфоновой-2', 4,4'-дихлор-2'-(3''-трифторметил-4'-хлорбензолсульфамидо)-дифенилсульфидсульфоновой-2 и др.

Я. Кантор

**8881 П.** Инсектициды, содержащие  $\beta$ -тиоцианкарбонильные соединения. Стюарт, Стэнди (Insecticides containing a  $\beta$ -thiocyanocarbonyl. Stewart William D., Standen John H.) [W. F. Goodrich Co.]. Канад. пат. 519707, 20.12.55

Состав содержит жидкий носитель и небольшое кол-во 4-метил-4-тиоцианопентанон-2 в качестве действующего начала.

Е. Гранин

**8882 П.** Твердые поглощающие материалы, предохраняющие от насекомых. Таннер (Insect proofing of solid absorbent materials. Tanner Charles C.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Канад. пат. 519730, 20.12.55

Материалы обрабатывают *p*-ром  $\gamma$ -изомера ГХЦГ в летучем *p*-рителе (нижешие алифатич. спирты, хлорированные алифатич. углеводороды) с последующим испарением его из абсорбента.

Е. Гранин

**8883 П.** Инсектициды, содержащие полигалогидфенилэтиламины. Кларк (Insecticides containing polyhalophenylethylamines. Clark Charles C.)

[The Mathieson Alkali-Works]. Канад. пат. 519001, 29.11.55

Инсектицидный состав, обладающий быстрым парализующим и летальным действием, содержит в качестве действующего начала первичный полигалогидфенилэтиламин, в частности ди- и трихлор, у которого амин- и полигалогидфенильные группы связаны с этильной группой.

К. Швецова-Шилова

**8884 П.** Способ борьбы с насекомыми-продителями и применяемые вещества. Шовен, Кюйе, Менцер (Procédés et produits utilisables pour la lutte contre les insectes nuisibles. Chauvin R., Cuillé J., Mentzer C.) [Institut des Fruits et Agrumes Coloniaux]. Франц. пат. 1069755, 13.07.54 [Ind. chim., 1955, 42, № 453, 122 (франц.)]

Для борьбы с прямокрылыми и жесткокрылыми готовят приманки на основе в-в, привлекающих насекомое, напр. 2-фенил-4-оксихиназолина, яда и подкладки, способной ферментировать. Летучие продукты ферментации, вследствие их способности распространяться, привлекают насекомое к ловушке.

Ю. Вендельштейн

**8885 П.** Инсектицидные составы. Ведемейер, Дельфе (Compositions insecticides. Wedemeyer Karlfried, Delfs Detlef) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1066705, 9.06.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 5, 997 (франц.)]

Стабилизированные безводные инсектицидные составы содержат в качестве активного в-ва инсектицидный нейтр. эфир тиофосфорной к-ты и в качестве стабилизатора небольшое кол-во алкилсульфатов или эфиров органич. сульфокислот; в качестве эмульгатора добавляют полигликолевые эфиры.

Ю. Вендельштейн

**8886 П.** Способ введения определенных количеств ядохимикатов под поверхностный слой почвы (Means for introducing a predetermined amount of a poisonous material beneath the surface of the soil) [Pest Control, Ltd]. Англ. пат. 730587, 25.05.55

Определенные кол-ва системных инсектицидов вводят под поверхностный слой почвы с помощью достаточно прочного стержня, который снабжен насадкой из твердого материала, содержащего определенные кол-ва инсектицида, покрытой пластик. массой: растительным клеем (РК), желатиной, ацетилфталилцеллюлозой или ацетилацетиленфталилцеллюлозой. Перечисленные покрытия способны при воздействии влаги почвы разрушаться через определенное время. Устойчивые инсектицидные препараты применяют в виде водн. р-ров для смачивания алебаstra, из которого и изготовляют насадки. Насадки формуют также из высушенной водн. пасты, содержащей минер. наполнитель — кизельгур или каолин, воду и РК; могут быть добавлены краситель, а также в-ва, маскирующие запах, напр. этил-изотиоцианат, или вкус, напр. 2-меркаптобензотриазол.

Ю. Баскаков

**8887 П.** Получение инсектицидных и других пестицидных дымов. Дансдейл, Холмс, Мартин (Dispersing insecticides or other pesticidal compounds as vapors. Dinsdale John M., Holmes Phyllis M., Martin Pamela R.) [Wessex Aircraft Engineering Co Ltd]. Канад. пат. 516383, 6.09.55

Состав для получения пестицидных дымов содержит на 0,75—5 вес. ч. неорганич. соединения (I) с высоким содержанием кислорода, 1 ч. гексамина (II), а также пестицид (III), способный испаряться. На 1—3,5 вес. ч. III в смеси содержится 1 вес. ч. смеси I и II. Напр., предложен состав, содержащий (в вес. ч.): ГХЦГ 64, КСЮ<sub>2</sub> 19, П 8, диатомовую землю 9. При применении предложенных составов предотвращается термич. разложение III.

Ю. Баскаков

**8888 П.** Борьба с вредителями деревьев (Procédé de traitement des arbres) [Lab. Zundel, Joliet et Cie; et Henri Joliet]. Швейц. пат. 299626, 1.09.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 20, 4682 (нем.)]

Для борьбы с паразитами и инфекционными болезнями деревьев в стволы или ветви дерева просверливают отверстие такой глубины, чтобы достичь потока соков. В это отверстие вносят водорастворимый воск, напр. карбовакс, содержащий 1% токсич. в-ва, напр. ДДТ; затем отверстие заделывают. А. Гранов

**8889 П.** Получение инсектицидов, фунгицидов и гербицидов в легкодиспергируемой форме (Conversion of insecticides, fungicides and weed-killers into a readily dispersible form) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik]. Англ. пат. 731276, 8.06.55

Для получения легкодиспергирующихся в воде препаратов действующее начало ( $S$ ,  $CuCO_3$ ,  $CaAsO_4$ , ГХЦГ, ДДТ, 2,4-динитро-*о*-крезол, 2,4-Д) тесно смешивают с водой, сульфитным щелоком, воднорастворимым декстрином или декстрозой. Кроме того, можно вводить кизельгур, мочевины, глицерин, продукт конденсации формалина с нафталин- $\beta$ -сульфокислотой и Na-соль бутилнафталинсульфокислоты. Полученную пасту можно высушивать и измельчать перед диспергированием в воде. К. Швецова-Шилова

**8890 П.** Получение фунгицидов и средств для отпугивания насекомых ряда амидов кротоновой кислоты. Мартен, Марго (Verfahren zur Herstellung von Fungiziden und Insektenabwehrmitteln der Croton-säureamidreihe. Martin Henry, Margot A Alfred) [J. R. Geigy A.-G.]. Пат. ФРГ 933804, 6.10.55

Для получения фунгицидных и репеллентных N-метил-(I) и N-этил-(II)-толуидидов кротоновой к-ты N-метил-(III) и N-этил-(IV)-толуидины или их соли, металлопроизводные и другие реакционноспособные производные вводят в р-цию в присутствии конденсирующих или связывающих к-ту средств с кротоновой к-той (V) или с реакционноспособными производными V (галоидангидриды, ангидриды, соли), или с насыщ. алифатич. карбоновыми к-тами и их производными, легко превращающимися в V. Из производных III и IV предложены галоидангидриды N,N-метилфенил- и N,N-этилфенилкарбаминовых к-т, которые вводят в р-цию с солями V. Из производных V предложены  $\alpha$ -карбалкокси-,  $\alpha$ -циан- или  $\alpha$ -алкилпроизводные V, которые после конденсации с II или III и их производными омыляют и (или) декарбоксилируют. I и II могут быть получены также метилированием или этилированием толуидидов V. Пример 1 (в вес. ч.). К хлорангидриду V 10,5 медленно прибавляют N-этил-*о*-толуидин (VI) 27, причем т-ра в смеси поднимается до 130—140°. Смесь охлаждают, экстрагируют эфиром или другими органич. несмешивающимися в воде р-рителями, р-р промывают последовательно HCl (к-та), водн. щелочью и водой, р-ритель отгоняют и перегонкой остатка в вакууме получают N-этил-*о*-толуидид V, т. кип. 153—155°/13 мм. Вместо избытка VI выгодно применять  $K_2CO_3$  или другие основания, в этом случае р-цию проводят в присутствии р-рителя, напр. ацетона. Пример 2 (в вес. ч.): хлорангидрид моноэфира этилдиэтилового к-ты (17,7) медленно добавляют к эфирному р-ру N-этил-*м*-толуидина (27), смесь кипятят, промывают HCl (к-та) и водой, эфир отгоняют, остаток омыляют водн. р-ром  $Na_2CO_3$ ; полученный после омыления р-р подкисляют, экстрагируют эфиром, р-ритель отгоняют, остаток нагревают при 200° до окончания выделения  $CO_2$  и получают N-этил-*м*-толуидид V, т. кип. 157—160°/11 мм. Указанными методами получены (дана т-ра кипения в мм рт. ст.) N-этил-*п*-толуидид (159—163°/11), N-метил-*о*-то-

луидид (144—148°/13) и N-метил-*п*-толуидид (153—158°/12) V. Ю. Баскаков

**8891 П.** Производные нитрофурилового спирта (Nitrofurfuryl alcohol derivatives) [The Norwich Pharmacal Co.]. Австрал. пат. 200902, 15.03.56

Фунгицидный состав содержит производные нитрофурилового спирта с общей ф-лой:  $CH = C(NO_2) - O - C(CH_2OR) = CH$ , где R — бром-, хлор- или йод-

ацильные производные высшей алифатич. или ароматич. группы. В состав включают также твердый или жидкий наполнитель. К. Швецова-Шилова

**8892 П.** Фунгициды и инсектициды (Fungicides and insecticides) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik]. Англ. пат. 737277, 21.09.55

Инсектицидные и фунгицидные составы содержат в качестве действующего начала циклотетраметилтиурамдисульфид или его Na-, K-, Zn-, Cu-, Fe-, Hg-, Pb-, Sb- или  $(HOC_2H_4)_3N$ -соли, или продукт конденсации формалина с циклотетраметилдиэтилокарбаминовой к-той. Составы можно применять в виде дустов (напр., на тальке), суспензий, р-ров, эмульсий или аэрозолей, а также в смеси с другими инсектицидами и фунгицидами (окисями, гидроокисями или солями металлов, напр., Zn). К. Швецова-Шилова

**8893 П.** Фунгицидные препараты для обработки семяночной картофели (Fungicidal preparation for use in the treatment of seed potatoes) [Boots Pure Drug Co., Ltd]. Англ. пат. 723927, 16.02.55

Препарат содержит 3—5% 2,3,4,5-тетрахлорнитробензола (I) и наполнитель — молотую глину. I можно применять в виде р-ра или дисперсии в жидкости. К. Швецова-Шилова

**8894 П.** Гербициды. Маури, Шлезингер (Herbicides. Mowry David T., Schlesinger Arthur H.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2734815, 14.02.56

Соединения общей ф-лы  $R - CH_2 - N^+AX^-$  (I) (R — фенильный или нафтильный радикал, имеющий 1—3 алкильных заместителей с 1—12 C-атомами каждый, X — Cl или Br,  $N^+A^-$  — солеобразные производные пиридина, хинолина или изохинолина, а также их алкильные замещ., имеющие 1—3 алкила с 1—2 C-атомами каждый) являются высокостабильными гербицидами, эффективными в широком интервале т-р. I получают взаимодействием соответствующих гетероциклич. соединений и галоидных алкилбензолов. При испытании на прорастающих семенах огурцов и пшеницы при т-ре 24,5° 0,01%-ных водн. суспензий I при учете на 4-й день получены следующие результаты (приведены заместители в R при NA пиридине и X—Cl и длина первичного корня огурцов и пшеницы в % от того же, но в чистой воде): 1,2-диэтил 5, 4; амилметил 5, 7;  $C_6 - C_7$ -алкил 4, 12; 2,4,6-триэтил 5, 10; 4-изопропил 7, 9; нонил 3, 3; 4-этор-бутил 4, 13; 2,4-диизопропил 3, 5; 4-этор-амил 4, 2; а также хлористые 1-(4-этор-амилбензил)-2-метил-5-этилиридиний 4, 7; 4-этор-амилбензилхинолиний 4, 12 и для сравнения 2,4-Д 6, 4 и ПФК 14, 2. Однако некоторые родственные соединения были значительно менее эффективны (приведены N-заместители у пиридинийхлорида и значения, аналогичные предыдущим): 2-ксилил 32, 22; бензил 36, —; 4-этилбензил 23, 16; 2-фенилэтил 67, —; 4-пиридил 95, —; стеарамидометил 92, 94; бензоилметил 82, —; 2-циклогексилэтил 32, 34; карбопутоксиметил 90, 99, а также хлористый *п*-октил-8-оксихинолиний 46, —. I одинаково активны против широколистных и узколистных растений. Гербицидные составы могут содержать р-р I в воде или эмульсию типа «масло в воде» и применяться как для обработки растений с целью их

53—  
заков  
лрта  
Phar-  
атро-  
а) —  
йод-  
атич.  
или  
ская  
and  
Англ.  
ржат  
лен-  
Hg-  
цен-  
ами-  
стов  
или  
дами  
лями  
ская  
ютки  
for  
Pure  
атро-  
жон-  
ости.  
ская  
гер  
in p-  
Co.).  
(I)  
ий  
дый,  
е пи-  
ал-  
ато-  
ри-  
р. I  
геро-  
При  
ше-  
при  
таты  
—Cl  
в %  
мл-  
этил  
13;  
ори-  
ний  
ные  
при-  
ния,  
навл  
4-  
етил  
етил  
ний  
ных  
огут  
воде»  
ю их

уничтожения, так и для стерилизации почвы с целью предотвращения всходов.

З. Нудельман

8895 П. Гербицидные составы с низкой летучестью. Дейни (Low volatility herbicidal compositions. Davie William R.) [Pittsburgh Coke & Chemical Co.]. Пат. США 2731339, 17.01.56; 2732291, 24.01.56

Гербицидные составы, применяемые для избирательного уничтожения широколистных сорняков в посевах узколистных зерновых культур, содержат в качестве основного действующего начала: а) по пат. 2731339 — 2-этилгексанола-1 эфир (ЭЭ) и б) по пат. 2732291 — смеси эфиров (СЭ), полученных при р-ции  $\geq 3$  первичных насыщ. октиловых спиртов (триметилендиловый, диметилгексильный и метилгептиловый спирты, содержащие  $\text{CH}_3$ -группы в положениях 3,4 и 5) с 2,4-Д, 2,4,5-Т и 2М-4Х. Конц. р-ры (КР) СЭ в органич. р-рителях могут храниться длительное время при  $t$ -рах до  $-18^\circ$  без кристаллизации действующего начала. СЭ и ЭЭ обладают низкой летучестью, относительно высоким кислотным эквивалентом, растворимы в стандартных р-рителях, в маслах с низким содержанием ароматич. в-в и имеют уд. в.  $\sim 1,2$ . Получение СЭ: 1 моль 2,4,5-Т, 1,05 моля  $n$ -октиловых спиртов с разветвленной цепью, 0,6 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 75 мл бэл. кипятились с перемешиванием 45 мин., причем конструкция аппаратуры позволяла отгонять выделяющуюся при р-ции воду азеотропно с бэл. В конце р-ции титруемых органич. к-т должно быть 0,3%. Смесь промывали 0,5%-ным  $\text{NaOH}$  для удаления  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и водой, бэл. отгоняли (в конце в вакууме при  $120^\circ$ ). Выход СЭ 2,4,5-Т (I) 91%, т. кип.  $191-193^\circ/1,1$  мм, закристаллизовать I не удалось. Аналогично получена СЭ 2,4-Д (II), т. кип.  $182-184^\circ/1,1$  мм, некристаллизуется, а также эфиры 2,4,5-Т и 2,4-Д с 2-этилгексанола-1, с тетрагидрофуриловым спиртом и бутилцеллозольвом. Примененная для р-ции смесь октанолов имела следующие характеристики:  $d_{20}^{20} = 0,830-0,834$ , перегоняется в пределах  $180-200^\circ$ , кислотность (на  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 0,003 вес.%, содержание воды 0,1%,  $\text{S}$  0,0015%, чистота (на мол. в. 130,14) 98,5%, карбонильное число (с  $\text{KOH}$ ) 2 мг/г, число омыления (с  $\text{KOH}$ ) 1 мг/г, запах характерный, вязкость 12,8 ссм. КР I получают растворением при комнатной  $t$ -ре 65,3 вес. % I в 28,7% высококипящего керосина (III) и добавлением к р-ру 0,6% неомного эмульгатора (НЭ). Р-р устойчив при  $t$ -ре ниже  $-18^\circ$ . Аналогично получают КР, содержащий (в вес. %): I 29,2, II 30,6, НЭ 6 и III 34,2. Эти КР могут образовывать высокостабильные р-ры (в топливном и дизельном маслах и керосине) и водн. эмульсии, применимые для борьбы с устойчивыми к гербицидам растениями. Исследованы также эфиры 2,4,5-Т с другими спиртами. Данные их следующие (приведены эфир 2,4,5-Т и его т-ра плавления в  $^\circ\text{C}$  и растворимость в керосине при  $25^\circ$  в %):  $n$ -амил 15,  $\sim$ ;  $n$ -гексил 26,  $\sim$ ; 2-этилбутиловый  $\sim$ ,  $\sim$ ; каприловый 34, 5-10; метиламидный 40,  $\sim$ ; 2-этилгексильный 12,  $\sim$ ;  $n$ -октиловый  $\sim$ , 5-10; диизобутилметильный 54, 5-10;  $n$ -нониловый 43,  $\sim$ ;  $n$ -дециловый 40, 5-10; лауриловый 48, 5-10; дециловый 57, 5-10; с 2-этилгексанола-1 12,  $\sim$ ; I не кристаллизуется при  $-20^\circ$ ,  $\sim$ . Определено давление паров эфиров 2,4-Д (приведено эфир и давление паров в мм рт.ст. при  $60$  и  $70^\circ$ ): тетрагидрофуриловый 2 и 5, II 2 и 7, бутоксиэтиловый 3 и 7. Биологич. испытания также показали, что СЭ сравнимы по летучести с бутоксиэтиловыми и бутоксипропиловыми эфирами.

З. Нудельман

8896 П. Избирательная борьба с сорняками гладиолусов, присов, бобов, чечевицы, люцерны и плодовых культур (Verfahren zur selektiven Unkrautbekämpfung in Kulturen von Gladiolen, Schwert-

lilien u. ähnl. Pflanzen.) [Anorgana G. m. b. H.]. Австр. пат. 181118, 181119, 181120, 25.02.55 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 27, 6373 (нем.)]

Грядки с растениями высотой 5—10 см опрыскивают р-рами, содержащими незамещ. и замещ. динитрофенолы или нафтолы, напр. динитро-втор-бутилфенол.

А. Грапов

8897 П. Гербицидные составы (Herbicidal compositions) [Monsanto Chemical Co.]. Австрал. пат. 166355, 12.01.56

При приготовлении свободно текучих гербицидных составов, содержащих 3- $n$ -хлорфенил-1,1-диметилмо-чевину (I) и твердый абсорбирующий носитель, тесно смешивают I, монооксизамещенного ароматич. соединение (II) и носитель в соотношениях, дающих твердый продукт. Т-ру смеси поддерживают ниже т-ры плавления I. Пропорция I по отношению к II такова, что получается гомог. жидкость, имеющая т-ру замерзания ниже т-ры замерзания I. Оксигруппа II непосредственно соединена с ароматич. ядром. К. Бокарев

См. также: Инсектициды: химия 7900, 7967; получение 9501; анализ 9573; инсектицидное мыло 10193; токсикология 2391Бх, 3303Бх, 3344Бх. Бактерициды и фунгициды: синтез 8072, 9493, 9676; анализ 8629, 10290; обеззараживание воды 9135, 9136; защита древесины и бумаги 10000—10002, 10044; предохранение пищи 10456. Регуляторы роста: синтез 7994; анализ 8599, 8600; действие 9994; 2773Бх, 2775Бх; распределение в растениях 2774Бх; действие на бактерии 2605Бх, 2643Бх.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА.

### ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ.

#### ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Редактор М. М. Мельникова

8898. Современные методы электролитического обезжиривания. Поллак (Neuzeitliche elektrolytische Entfettung. Pollack A.). Metallwaren — Ind. und Galvanotechn., 1956, 47, № 5, 197—200 (нем.) Краткий обзор. См. также РЖХим, 1956, 51530.

Я. Матлис

8899. Очистка поверхности и скорость образования масляных пленок. Бизно, Линфорд, Собестр (Cleanability and oil-spreading rates. Bisio Attilio L., Linford Henry B., Saubestre Edward B.). Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 4, 798—801 (англ.)

Экспериментально исследована скорость образования масляных пленок и очистка поверхности от них с помощью мыльных или электролитич. р-ров. Опыты производились на стальных и медных поверхностях с 13 сортами животных и растительных масел, нитробензолом и олеиновой к-той. Найдено, что при комнатной  $t$ -ре чистая олеиновая к-та и содержащие ее масла не образуют пленок на стальных поверхностях, хотя бутиловая к-та, во многом по своим свойствам сходная с олеиновой, быстро растекается в пленку. Нитробензол не образует пленок ни на одной из исследованных поверхностей; нанесенная на них жидкость быстро собирается в капли. Минер. масла очень быстро образуют пленки, особенно на стальной поверхности. При исследовании мыльной очистки обнаружено большое влияние т-ры; ускорение очистки с повышением т-ры специфично для каждой системы «масло — поверхность», причем уменьшение времени очистки пропорционально скорости образования пленки. А. Ровинский 8900. Травление алюминиевых изделий щелочным раствором и цеховой контроль этой операции. Ро-



зов М. Н., Трайнина Т. А., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 6, 899—908

Приведены результаты опытов по определению влияния конц-ии и т-ры р-ров NaOH при травлении Al-изделий, а также изложены основы кинетики этой р-ции. При опытах конц-ия NaOH изменялась от 56 до 207 г/л при постоянной (100°) т-ре и экспозиции (20 сек.), влияние т-ры изучалось в пределах 40—100°. Были изготовлены 3 образца листового Al с различным содержанием примесей Fe и Si при одной и той же общей чистоте металла (99,5% Al). Пластины 50 × 75 мм испытывались как в состоянии после прокатки, так и после 2-часового отжига при 300 и 500°. Установлено, что в пределах от 40 до 90° растворение Al удваивается с повышением т-ры на 10°. При т-рах выше 90° ускорение процесса при повышении т-ры замедляется. При увеличении конц-ии NaOH от 1,4 до 5,2 г-моль/л потеря в весе Al на единицу конц-ии р-ра составляет соответственно 0,100 и 0,090 (в г/дм<sup>2</sup> г-моль), при возрастании весовых потерь от 0,14 до 0,47 в г/дм<sup>2</sup>. Растворение Al в заданных условиях при продолжительности опыта от 5 до 30 сек. оказалось пропорциональным экспозиции. Суммарное влияние основных факторов выражается ф-лой:  $P = k \cdot c \cdot 2^{(t^0 - 40)/10} \tau$ ; где  $P$  — общие потери металла при травлении в г/дм<sup>2</sup> или  $\mu$ ;  $k$  — постоянная скорости р-ции, соответствующая счemu металла (в г/дм<sup>2</sup> или  $\mu$ ) в 1М р-ре при 40° за 1 сек.,  $c$  — конц-ия NaOH в р-ре в г-моль/л; 2 — температурный коэфф. р-ции, где  $t^0$  — т-ра травления;  $\tau$  — продолжительность травления в сек. Для Al в данных опытах  $k$  имеет порядок  $1,5 \times 10^{-4}$  г/дм<sup>2</sup> сек., а в пересчете на проицаемость  $5,6 \times 10^{-3}$   $\mu$  сек. Рекомендуется конц-ия NaOH 50 г/л, т-ра 60—70°, время 30—60 сек., толщина снимаемого слоя 2—4  $\mu$  на сторону, что соответствует потере в весе 0,05—0,11 г/дм<sup>2</sup>. Предлагается способ регенерации травильного р-ра путем выделения глинозема выкручиванием, позволяющий снизить расход NaOH до кол-ва, необходимого для компенсации механич. потерь, а также получить гидрат глинозема или глинозем. Я. Лапин.

#### 8901. Немеханические методы полировки металлов.

1. Нержавеющая сталь. Силман (Non-mechanical methods of metal brightening 1. Stainless steel. Silman A. H.), Prod. Finishing, 1956, 9, № 7, 168—171 (англ.)

В настоящее время большое распространение получила электрополировка изделий, применяемая как взамен механич. полировки, так и после нее, в качестве самостоятельной операции. Большое значение имеет электрополировка при обработке изделий из Al-сплавов и из нержавеющей стали. Нержавеющая сталь может быть отполирована в различных р-рах, наиболее часто применяемых и недорогими являются р-ры H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Иногда в ванну добавляют глицерин и другие в-ва. Находят применение ванны, содержащие CrO<sub>3</sub> и уксусный ангидрид. И. Ерусалимчик

8902. Раковины травления и расположение их в германии и кремнии. Оберли (Etch pits and dislocations in germanium and silicon. Oberly J. J.), J. Metals, 1954, 6 № 9, sec. 2, 1025—1026 (англ.)

При травлении отдельных кристаллов Ge последовательно в двух р-рах состава (в см<sup>3</sup>): а) HF 6, HNO<sub>3</sub> 10, CH<sub>3</sub>COOH 6 и 3 капли Br<sub>2</sub>; в) HF 5, дополнительно окисленное масло 5, дистилл. H<sub>2</sub>O 20, выявляются раковины (Р), располагающиеся по границам кристалла, и пересекающиеся линии (ПЛ). Р могут располагаться симметрично вокруг границ кристалла в виде дублетов (каждая из двух Р располагается по одну сторону границы кристалла), триплетов (средняя из трех Р находится на границе кристалла); Р могут также располагаться не симметрично и не перпендикулярно к границе кристалла. ПЛ являются, по-видимому, продолжением

Р и по внешнему виду напоминают линии, образующиеся при деформации и закалке в кристаллах некоторых металлов, но ПЛ располагаются перпендикулярно друг к другу. При травлении Si в приведенных р-рах также образуются симметричные Р и ПЛ. Е. Друц

8903. О подавлении структурного травления при электрохимической полировке. Кричмар С. И., Галущко В. П., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 3, 577—580 (рез. англ.)

Рассматривается механизм подавления макроструктурного травления (Т) в области предельного тока при электрополировке металлов. Исследовано подавление макроструктурного Т чистой Cu и ее сплавов при электрополировке в р-рах H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Показано, что наибольшее подавление Т происходит у чистых металлов, а у сплавов концентрационная поляризация недостаточна для полного подавления Т, причем при сильном различии хим. природы составляющих сплава полировка не происходит в области предельного тока. При не слишком высоком потенциале анода (в начале площадки предельного тока) должно происходить Т поверхности, но оно мало и не препятствует получению блестящей поверхности. З. Соловьева

8904. Регенерация электролита для электролитической полировки углеродистых сталей. Часть II. Удаление железа из ванны. Жак, Соха (Regeneracija elektrolita do polerowania elektrolitycznego stali węglowych. Część II. Usuwanie żelaza z kąpieli. Zak Todeusz, Socha Jan), Prace Inst. mech., 1955, 5, № 15, 51—55 (польск.; рез. русск., англ.)

Исследовано влияние конц-ии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на электроосмотич. удаление ионов Fe<sup>3+</sup> из ванны для электролитич. полировки углеродистых сталей. Оптимальный интервал конц-ий составляет 5—10 об. % при 85° при условии предварительного полного окисления иона Cr<sup>3+</sup>. Кол-во Fe, продиффундировавшего к катоду, определялось полиграфически на фоне цитратов при pH ~ 6. Удаление Fe<sup>3+</sup> возможно также без диафрагмы электролитич. осаждением на катоде при т-ре ванны 95—100°,  $D_k = 180$  а/дм<sup>2</sup> и  $D_a = 9$  а/дм<sup>2</sup>. Часть I см. РЖХим, 1956, 58744. В. Левинсон

8905. Возможности обработки отдельных деталей электролитической полировкой. Бергер, Мондон (Les possibilités de la finition de certaines pièces par polissage électrolytique. Bergère J., Mondon R.), Galvano, 1956, 25, № 234, 15—21 (франц.)

Рассматриваются свойства электрополированных поверхностей металлов (механич., геометрич., коррозионные и др.), краткая технология процесса и оборудование и примеры применения электрополировки для различных деталей в механике. З. Соловьева

8906. Метод определения концентрации меди с помощью удельного веса в электролите для ее рафинирования. Скумпу, Фрухтер, (Metodă pentru stabilirea concentrației cuprului în electrolitul de la rafinarea cuprului prin determinarea densității. Scumpu Maria, Fruchter M.), Rev. chim., 1956, 7, № 3, 169—170 (рум.; рез. русск., нем.)

Предлагается эмпирич. ф-ла  $D = mc + n$  для определения конц-ии Cu в электролите для рафинирования, где  $D$  — уд. вес р-ра при 30—50°,  $c$  — конц-ия Cu в электролите,  $m$  и  $n$  — постоянные, зависящие от кислотности и т-ры р-ра и определенные экспериментально. Ф-ла основана на том, что изменение плотности р-ра, содержащего H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub> и Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> в зависимости от конц-ии одного из перечисленных компонентов представляет собой прямую с различными угловыми коэфф., зависящими от конц-ии других компонентов. Для определения конц-ии Cu в электролите измеряется кислот-

ность и плотность его при определенной т-ре, а значения  $m$  и  $n$  берутся из соответствующих таблиц.

Я. Матлис

**8907. Цинкование деталей с применением биполярных электродов.** Кузьмин Ю. В., Сб. рац. предл. М-во электротехн. пром-сти СССР, 1956, № 6, (64), 25—26

Предложен новый метод цинкования деталей с применением биполярных электродов. Сущность метода заключается в том, что металл, помещенный в ванне между анодом и катодом, намного лучше проводит ток, чем электролит. На участках проводника, расположенного ближе к аноду, будет протекать катодный процесс, на участках, находящихся у катода, — анодный процесс. Благодаря этому достигается уменьшение сопротивления в нужном направлении силовых линий, т. е. увеличивается рассеивающая способность. Метод позволяет сократить время цинкования с 7 час. до 10—15 мин. Предложена конструкция подвески, обеспечивающей покрытие деталей указанным методом. Покрытие в кислых ваннах получается блестящим без крапцов.

Ю. Петрова

**8908. Практика получения электролитических осадков большой толщины.** Жюа (Pratique des dépôts électrolytiques a grande épaisseur. Joy M.), Galvano, 1956, 25, № 234, 25—27 (франц.)

Рассматриваются электролиты и условия электролиза для осаждения толстых Ni- и Cu-осадков и роль различных факторов на процесс электролиза. З. Соловьева

**8909. Никелирование при периодическом изменении направления электрического тока.** Живович Н. И., Менькина М. М., Рубенчик К. Ф., Сб. науч. работ Белорус. политехн. ин-та, 1956, № 55, 103—108

Изучалось влияние периодич. изменения направления тока на процесс электролитич. осаждения Ni при различных условиях состава и кислотности ванн, т-ры,  $D$ , времени осаждения, частоты переключения и выдержки детали в качестве катода и анода. Изменение направления тока производилось с помощью переключателя и контролировалось по секундомеру. Перед покрытием стальные образцы очищались наждачной бумагой, затем кипятились в щелочи и декапировались в р-ре HCl. Выход металла по току определялся с помощью медного кулометра. Опыты повторялись 2—3 раза, параллельно проводился опыт без переключения полюсов. Установлено, что качество покрытия, выход металла по току, а также толщина покрытия заметно уменьшаются с увеличением времени пребывания пластинки в качестве анода, которое было принято  $\leq 1$  сек. Лучшие результаты были получены с электролитом, содержащим (в г/л):  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  238,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  20,  $\text{NaCl}$  5,  $\text{Na}_2\text{BO}_3$  20, при pH 5,3—5,1, при шестизарядном переключении направления тока в 1 мин. Более гладкие и блестящие осадки получаются при выдержке изделия в качестве анода в течение 0,5—0,4 сек. При повышенных  $D$  ( $10 \text{ а/дм}^2$ ) хорошие блестящие осадки получаются при 45—50°. Чем выше была т-ра, тем поверхность была менее блестящей. При более низких т-рах осадки были плохими. При  $D$   $10 \text{ а/дм}^2$  можно сократить время электролиза с 30 до 15 мин. с сохранением качества и толщины покрытия.

Я. Лапин

**8910. Катодное осаждение никеля и кобальта из сернокислых электролитов для цинкования.** Камби, Берторелле (Deposizione catodica di nichelio e cobalto dagli elettroliti solforici per zinco. Cambi Livio, Bertorelle Eugenio), Rend. Ist. lombardo sci. e lettere. Cl. sci. mat. e nat., 1953, 86, № 2, 691—693 (итал.)

Приведены результаты исследования влияния на электроосаждение Zn ионов Ni и Co, присутствующих

в электролите в качестве примесей. Применялась ячейка Хулла, обеспечивавшая возможность широкого изменения  $D$ ; электролит состава (в г/л): Zn 100,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  40—60, Mn 0,5; Co и Ni присутствовали в ванне в виде сульфатов с различным соотношением конц-ий: Co 10—80 и Ni 10—40 мг/л. Катодные осадки анализировались хроматографич. методом. Если в ванне имеется только Co или Ni, то даже при конц-ии Co 80 мг/л он не был обнаружен в осадке. Ni обнаружился в покрытии при конц-ии 10 мг/л. При наличии обоих ионов их совместное осаждение может иметь место при конц-ии Co и Ni  $\geq 20$  мг/л. Я. Лапин

**8911. Электролитическое получение сплава медь-марганец.** Гдзелишвили, Агладзе, Унгиадзе (სპონტანური მანგანუმის მდებარეობის ელექტროლიზით. გრძელმანგანომი, აგლაძე რ., უნგიაძე ე.), სპ. სსრ მეცნ. აკად. ლთხ. და სამთო საქმის ინ-ტის შპ. Тр. Ин-та металла и горн. дела. АН ГрузССР, 1956, 7, 175—182 (груз.; рез. русс.)

Описано электролитич. осаждение Mn, Cu и сплава Mn-Cu из электролитов, содержащих уксусную, лимонную или борную к-ты, а также шавелевокислый Na и сульфат аммония. Удовлетворительные по внешнему виду осадки Mn, Cu и Mn-Cu получают из электролитов, содержащих борную к-ту, шавелевокислый Na и желатину, для которых характерна высокая поляризация. Поляризационные кривые имеют один перегиб как для Mn и Cu, так и для Mn-Cu. Cu и Mn осаждаются при низких  $D$ , а Mn-Cu при более высоких, причем, чем выше  $D$ , тем больше содержание Mn в сплаве Mn-Cu и тем ниже выход по току. Повышение т-ры снижает содержание Mn в сплаве, но увеличивает выход по току. Металлографич. исследование показало, что все осадки Mn, Cu и Mn-Cu имеют одинаковую мелкокристаллич. структуру. В. Зиновьев

**8912. Ошибки при латунировании, их причины и устранение.** Теве (Fehler beim Vermessungen ihre Ursachen und Behebung. Thews Edmund R.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1956, 47, № 7, 295—304 (нем.)

Описаны основные ошибки, встречающиеся при латунировании, их причины и устранение, а также значение каждого из компонентов ванны и режим электролиза. См. также РЖХИМ, 1956, 47681. Ю. Петрова

**8913. Понятие pH и измерение pH в безводных растворах.** I. Понятие pH. Крузе (pH-Begriff und pH-Messung in wasserfreien Lösungen. I. Der pH-Begriff. Cruse Kurt), Arch. techn. Messen, 1956, № 245, 125—128 (нем.)

Обзор. Библ. 31 назв.

Ю. Петрова

**8914. Некоторые сведения о фильтровании электролитов.** Шлитген (Einiges über die Filtration galvanischer Bäder. Schlittgen W.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1956, 47, № 7, 286—291 (нем.)

Библ. 11 назв. См. также РЖХИМ, 1956, 47687.

Ю. Петрова

**8915 II. Аккумуляторный сепаратор.** Меррилл (Séparateur d'accumulateurs. Merrill Edward W.) [Dewey and Almy Chemical Cny]. Франц. пат. 1057091, 4.03.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 27, 6360—6361 (нем.)]

Сепаратор (С), толщиной, напр. 0,76 мм, состоит из двух пористых целлюлозных листов, пропитанных кислотостойкой смолой, затвердевающей при повышенной т-ре. Задний лист гладкий, передний имеет желобчатые ребра, которые наполняются термопластич. кислотостойкой смолой (полистирол). Смола придает ребрам жесткость и при нагревании под давлением склеивает оба листа С. Если С не предназначены для больших нагрузок, достаточно припудрить гладкий лист

порошком смолы, наложить на него ребристый лист и соединить их горячей прессовкой. Б. Герчиков

**8916 П. Электроды для щелочных аккумуляторов** (Elektroden für alkalische Akkumulatoren) [Akkumulatoren-Fabrik A.-G.]. Австр. пат. 181300, 10.03.55 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 31, 7288 (нем.)]

Для предотвращения опасного газовыделения при нечаянной переполновке аккумуляторов вследствие чрезмерного разряда к положительному электроду добавляется  $\text{CdO}$ , к отрицательному  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  или  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Добавки могут быть введены в спец. карманы токоотводов, в части электродов или в дисперсной форме в массу электродов. Б. Герчиков

**8917 П. Усовершенствование щелочных аккумуляторов** (Perfectionnement aux accumulateurs alcalins) [Akkumulatoren-Fabrik A.-G.]. Франц. пат. 1063338, 3.05.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 27, 6360 (нем.)]

Аккумулятор, состоящий из отрицательного  $\text{Cd}$ -электрода с добавкой  $\text{Ni}$  и положительного  $\text{Ag}_2\text{O}$ -электрода, способен, после начального падения напряжения, разряжаться при стабильном вольтаже, если разряд продолжается даже  $> 1$  часа. Б. Герчиков

**8918 П. Способ изготовления отрицательных электродов для щелочных аккумуляторов** (Procédé de fabrication d'électrodes négatives pour accumulateurs alcalins et électrodes obtenues selon ce procédé) [Akkumulatoren-Fabrik A.-G.]. Франц. пат. 1062742, 27.04.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 27, 6360 (нем.)]

Отрицательный электрод с активной массой получается прессовкой  $\text{Cd}$ -порошка с малым содержанием окиси при большом давлении и комнатной т-ре. Только 50—60%  $\text{Cd}$  принимает участие в электрохим. р-ции, остальной является пористым токоотводом. К  $\text{Cd}$  можно добавить 0—150% электрохим. инертного  $\text{Ni}$ -порошка, который при холодной прессовке связывается  $\text{Cd}$ -частицами. Вместо  $\text{Cd}$  могут быть применены другие металлы, поддающиеся холодной сварке, напр.  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Zn}$  и  $\text{Ag}$ . Б. Герчиков

**8919 П. Способ обработки поверхности электродов для электролитических конденсаторов** (Verfahren zur Bearbeitung der Oberfläche von Elektroden für elektrolitische Kondensatoren) [N. V. Maatschappij tot Exploitatie van Uitvindingen]. Пат. ФРГ 876728, 18.05.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 31, 7288 (нем.)]

Поверхность электродов перед окислением разрыхляется точечными разрядами. Б. Герчиков

**8920 П. Регулирование солевого раствора в щелочной ванне с ртутными электродами.** Итикава (水銀法アルカリ電解に於ける鹽水調整法. 市原重男). [日本輕金屬株式會社, Nihon Keikinzoku Kabushiki Kaisha]. Япон. пат. 8263, 16.11.55

К отработанному солевому р-ру добавляет  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с расчетом доведения конц-ии сульфат-ионов до 8—15 г/л. При этом одновременно с удалением хлора предупреждается увеличение содержания  $\text{Ca}$  в р-ре. После удаления свободного  $\text{Cl}_2$  в р-р добавляется до насыщения  $\text{NaCl}$ , а затем  $\text{NaOH}$  в кол-ве, необходимом для образования слабой щелочности р-ра. Имеющиеся в р-ре  $\text{Ca}$  и  $\text{Mg}$  выносятся из него в виде  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{Mg} \cdot (\text{OH})_2$ . рН р-ра регулируется добавлением  $\text{HCl}$  (к-та) или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Пример. В отработанный соляной р-р добавляется  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в кол-ве, необходимом для доведения рН до 2—3. Путем перемешивания р-ра воздухом из него удаляется свободный  $\text{Cl}_2$  и затем добавляется  $\text{NaCl}$  до насыщения. С помощью  $\text{NaOH}$  рН р-ра доводится до 5,5—6,5, и р-р используется для электролиза в течение двух недель. Н. Криничин

**8921 П. Регулирование солевого раствора в щелочной ванне с ртутными электродами.** Итикава (水銀法アルカリ電解に於ける鹽水調整法. 市原重男). [日本輕金屬株式會社, Nihon Keikinzoku Kashiki Kaisha]. Япон. пат. 8272, 16.11.55

Патентуется способ регулирования солевого р-ра, заключающийся в предупреждении увеличения кол-ва  $\text{Ca}$  в р-ре путем добавления растворимых сульфатов с расчетом поддержания кол-ва сульфат-ионов в р-ре в пределах 8—15 г/л. При этом способе не требуется введения в р-р  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В качестве добавляемого сульфата используется  $\text{CaSO}_4$ , имеющий растворимость в р-ре  $\text{NaCl}$  только 6 г/л. При конц-ии сульфат-ионов ниже 8 г/л невозможно удержать содержание  $\text{Ca}$  в р-ре на уровне ниже 1 г/л, что необходимо для нормального хода электролиза, так как при их конц-ии выше 15 г/л в процессе электролиза электроды будут подвергаться коррозии. Имеющийся в р-ре  $\text{Mg}$  осаждается из р-ра в виде  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  при добавлении  $\text{NaOH}$ . Пример. В р-р, содержащий 4,5 г/л сульфат-ионов, добавляется  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в кол-ве, необходимом для доведения конц-ии сульфат-ионов до 13,4 г/л. В р-р добавляется  $\text{NaCl}$  до насыщения и последующим добавлением  $\text{NaOH}$  рН р-ра доводится до 11. После удаления из р-ра  $\text{Mg}$  в виде  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  рН р-ра понижается с помощью  $\text{HCl}$  (к-та) до 5—6,5, и р-р используется для электролиза. Время работы р-ра 10 суток. Н. Криничин

**8922 П. Способ получения шестифтористой серы.** Пробер (Method of preparing sulfur hexafluoride. Prober Maurice) [General Electric Co.]. Пат. США 2717235, 6.08.55

$\text{SF}_6$  получают в электролизере с нерастворимым анодом при введении неорганич. ковалентного соединения  $\text{S}$ , напр.  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$  или  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , в электролит — безводн.  $\text{HF}$ , в которой растворено в-во, обуславливающее хорошую электропроводность. Напряжение при электролизе поддерживают ниже необходимого для выделения свободного  $\text{F}_2$ . Из газообразных продуктов р-ции, состоящих из  $\text{SF}_6$  и низших фторидов  $\text{S}$ , выделяют  $\text{SF}_6$ . Г. Рабинович

**8923 П. Предупреждение образования графитового шлама в расплавленных ваннах.** Картер (Preventing the formation of carbon sludge in fused baths. Carter Giles F.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2734036, 7.02.56

Предупреждение образования графитового шлама при снятии окисных пленок со стали в расплавленных ваннах, состоящих из  $\text{NaOH}$  с 1—20 вес. %  $\text{NaNH}_2$ , и предупреждение окисления расплава кислородом воздуха достигается путем создания на поверхности расплава пленки мелко размельченного древесного угля с размером частиц 8—20 меш и толщиной слоя  $\sim 5$  см. З. Соловьева

**8924 П. Окрашивание пленки алюминия чайным экстрактом.** Уснода Тойдзи, Йосимура Нагаса, Цумото Вахэй (アルミニウム酸化被膜の茶染方法. 潮田豊治, 吉村修, 津本和平, [株式會社高田アルミニウム製作所, Kabushiki Kaisha Takata Aruminiumu Seisakusho. Япон. пат. 8260, 16.11.55

Патентуется усовершенствованный метод окраски пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , обеспечивающий сохранение коррозионной стойкости покрываемой поверхности. Установлено, что причиной понижения коррозионной стойкости пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , обработанной чайным экстрактом, является присутствие в нем  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{S}_6$ . Для нейтрализации последней в экстракт добавляется  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , что способствует также улучшению окраски, которая приобретает ровный желто-золотистый цвет. С помощью р-ра  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на поверхности  $\text{Al}$  чистой 99,3% образуется пленка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  толщиной 6 м. 2 г чая кипятится с 98 г  $\text{H}_2\text{O}$ . Экстракт смешивается с 0,1—0,5%-ным р-ром  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и в полученный р-р погружается образец на 3 мин. при 80°. После этого образец подвергается 40-минутной термообработке струей пара под давл. 4 атм. Обработка поверхности может также про-



изводиться отдельно чайным экстрактом, а затем р-ром  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Н. Криницин

**8925 П.** Способ очистки отработанных электролитов гальванических ванн, содержащих двойные цианистые соединения металлов. Рихтер, Гюнтер (Verfahren zur Reinigung gebrauchter, Metalledoppelcyanide enthaltender galvanischer Bäder. Richter Adolf, Günther Harry) [VEB Farbenfabrik Wollen]. Пат. ГДР 10283, 25.08.55

Патентуется способ очистки отработанных цианистых электролитов гальванич. ванн от карбонатов или гидроксидов щел. металлов путем обработки электролита в щел. среде водородообменными в-вами, предпочтительно ионообменными смолами, обменноактивной сульфокислотной, уголекислотной или фенольными ОН-группами. Р-ция ионообмена происходит быстро. Цианид отделяется от ионообменника, содержащего щел. ионы, декантированием или фильтрацией и возвращается обратно в ячейку. Ионообменник тщательно промывается водой до полного отсутствия свободного цианида, регенерируется разб. минер. к-той, напр. 5%-ной  $\text{HCl}$  (к-та), и промывается. Я. Лапин

**8926 П.** Электроосаждение сплава цинк-медь. Честер (Electrodeposition of copper-zinc alloys. Chester Allan E.) [Poog and Co.]. Пат. США 2734026, 7.02.56

Электролит для осаждения сплавов  $\text{Zn-Cu}$  (88—81,5%  $\text{Zn}$  и 12—18,5%  $\text{Cu}$ ) содержит щел. цианиды  $\text{Zn}$  и  $\text{Cu}$ , а также одну из органич. добавок. В качестве таких добавок предлагаются циклич. оксальдегиды, продукты р-ции между такими альдегидами и первичными алкилами, аминами и, наконец, продукты р-ции между фуруролом и аминоспиртами. Е. Ерусалимчик

**8927 П.** Аппарат для гальванического покрытия изделий. Солецкий (Apparatus for electroplating articles. Solecki John E.) [Western Electric Co., Inc.]. Пат. США 2724690, 22.11.55

Аппарат для гальванич. покрытия изделий состоит из удлиненного бака для электролита; анодов, расположенных вдоль бака; многочисленных устройств для поддержки подвесок (П), имеющих с ними электрич. контакт; многочисленных П для изделий; приспособлений для опускания П в ванну, перемещения их вдоль заранее установленной траектории, подъема П, выдержки деталей над ванной и транспортировки П за пределы ванны. Обеспечивается выдержка каждой П в ванне в течение одинакового периода времени. Аппарат имеет множество катодных штанг, расположенных на равных расстояниях параллельно боковым стенкам ванны вблизи траектории движения П. Контактные, смонтированные на некоторых поддерживающих устройствах, служат для зацепления с одной из катодной штанг по мере того, как поддерживающее устройство опускает П в ванну; контакторы, укрепленные на других поддерживающих устройствах, служат для зацепления с другой катодной штангой. Предусматривается приложение первоначально потенциала для предварительного осаждения тонкого слоя металла, а затем потенциала для основного покрытия, отдельно к катодным штангам и к анодам. Измеряется кол-во электричества, проходящее через каждую из катодных штанг, в зависимости от показаний приборов изменяется потенциал от величины, необходимой для нанесения предварительного покрытия до потенциала при основном покрытии. При пропускании заранее установленного кол-ва электричества автоматически прекращается подача тока к катодной штанге. Обеспечивается предотвращение движения поддерживающих устройств за пределы катодной штанги, с которой эти устройства находятся в зацеплении, перед срабатыванием останавливающих приспособлений. Я. Лапин

**8928 П.** Аппарат для гальванического покрытия изделий. Хейкс (Apparatus for electroplating articles. Hakes La Verne G.) [Western Electric Co., Inc.]. Пат. США 2724691, 22.11.55

Аппарат для гальванич. покрытий состоит из сосуда для электролита, анодов, расположенных вдоль ванны, конвейерного устройства для транспортировки изделий одного за другим вдоль определенной траектории таким образом, что каждое изделие находится в ванне приблизительно одинаковое время. Многочисленные катодные штанги расположены вдоль ванны вблизи траектории перемещения изделий. Предусмотрены приспособления для последовательного присоединения деталей к катодным штангам, для приложения таких потенциалов отдельно к каждой катодной штанге и аноду таким образом, что заранее определенное кол-во электричества проходит через каждое изделие за период времени несколько меньший, чем период пребывания изделия в ванне. Установлены приборы для измерения кол-ва электричества, проходящего через каждую катодную штангу и приспособления, связанные с вышеуказанными приборами и отключающие питание током каждой катодной штанги в отдельности после того, как через изделие пройдет заранее определенное кол-во электричества. Я. Лапин

**8929 П.** Электролитический процесс, аппаратура и контактор. Холмс, Бернс (Electrolytic process, apparatus, and contactor. Holmes Alvin W., Burns Richard H.) [Indiana Steel and Wire Co.]. Канад. пат. 518525, 15.11.55

Процесс электролитич. покрытия металлич. деталей отличается тем, что ток к подвижной покрываемой детали подводится посредством контактора, который приводит деталь в «треновое» зацепление с электролитом. Часть контактора, зацепляющаяся с деталью, выполнена из металла группы  $\text{W}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Zr}$  или  $\text{Hf}$ . З. Соловьева

**8930 П.** Расположение токоподвода к катоду в электролитической ванне. Влэйгель (Arrangement of cathode bars in electrolytic pots. Wleugel John A.) [Elektrokemisk A/S]. Канад. пат. 518483, 15.11.55

В высокоамперных электролизерах для произ-ва  $\text{Al}$  с анодом широкого сечения ток к катоду подводится парабол. штангой, расположенной в угловой футеровке пода таким образом, что кривизна штанги составляет 3—15% ширины ванны. Дана схема устройства. В. Зиновьев

**8931 П.** Метод разложения бокситов едким натром. Вригге, Ленерт, Гинсберг (Verfahren zum Aufschluß von Bauxiten mit Natronlauge. Wrigge Friedrich Wilhelm, Lehnert Gerhard, Ginsberg Hans) [Vereinigte Aluminium-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 938126, 26.01.56

Метод разложения бокситов едким натром заключается в том, что на сухие и размолотые бокситы, помещенные в автоклав, воздействуют перегретой щелочью. Перегревание щелочи происходит вне реакционного автоклава. После окончания р-ции смесь переводят в другой резервуар, где щелочью и промывной водой она доводится до конечной конц-ии. В. Зиновьев

**8932 П.** Процесс извлечения криолита из отходов алюминиевых электролизеров (Process for recovering cryolite from aluminium furnace waste and the like) [Vereinigte Aluminium-Werke A.-G.]. Англ. пат. 732746, 29.06.55

Извлечение криолита  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  из материалов, содержащих  $\text{Na}$ ,  $\text{Al}$  и  $\text{F}$ , напр. из отходов алюминиевых электролизеров, осуществляется путем выщелачивания материалов щелочью с образованием растворимых соединений  $\text{Al}$  и  $\text{F}$  и последующего осаждения криолита

HF. Содержание Al в исходном материале может быть увеличено добавлением глинозема или фторида Al.

В. Зиновьев

**8933 П.** Способ получения смесей восстановленных хлоридов Ti. Бак, Алперт (Sätt att framställa blandningar av reducerade titanklorider. B u c k T. M., Alpert M. B.) [Titan Co. AS. J. Швед. пат. 150907, 2.08.55]

В электролизер (с анодом из металлич. Ti), содержащий расплав галогенида (преимущественно хлорида щел. или щел.-зем. металла или Mg), под поверхность расплавленного электролита (вблизи катода) вводит  $TiCl_4$ , одновременно пропуская через электролит кол-во электричества, достаточное для восстановления всего введенного  $TiCl_4$  в хлориды Ti. При этом происходит растворение Ti-анода в таком кол-ве, что вся смесь хлоридов превращается в восстановленные хлориды Ti.

К. Гердфельд

**8934 П.** Производство титана (Production of titanium) [Peter Spence & Sons Ltd]. Австрал. пат. 167070, 8.03.56

Метод произ-ва металлич. Ti путем электролиза в инертной атмосфере смесей расплавленных солей: 1) двуокиси Ti и по крайней мере одного фосфата, бора или фторида щел. металла; 2) фтоританата и одного или более галогенидов щел. металла.

В. Зиновьев.

**8935 П.** Способ производства титана, циркония и им подобных металлов. Пюк (Process for manufacturing titanium, zirconium and similar metals. P y k S v e n C.) [A. Johnson & Co.]. Канад. пат. 511842, 12.04.55

Патентуется способ получения металлов, принадлежащих к группе IV В периодич. системы (Ti, Zr, Hf и Th), путем электролиза смеси расплавленных солей, состоящей из галоида одного из упомянутых металлов и галоида щел. металла. В качестве катода используется расплавленный Zn или Pb. Т-ра электролиза поддерживается выше точки плавления образующегося катодного сплава, но ниже точки кипения металла катода. Затем путем дистилляции из катодного сплава извлекается металл IV группы. В качестве электролита используется напр. смесь  $K_2ZrF_6$ ,  $ZrF_4$  и NaCl.

В. Зиновьев

**8936 П.** Электролитические аппараты. Джонстон (Electrolytic apparatus. J o h n s t o n A l a n H.) [Aluminium Lab. Ltd]. Канад. пат. 518914, 29.11.55

Аппарат для электролиза расплавленных солей с получением на катоде металла более легкого, чем расплав, состоит из главного отделения (ГО), которое наполняется расплавом до определенного уровня, и дополнительного отделения (ДО), расположенного вдоль фронта ГО, разделенных жаростойкой перегородкой (П) в верхней части немного ниже уровня расплава и сообщающихся в нижней части. ГО закрывается сверху и имеет приспособление для отвода газов из пространства над уровнем расплава. В нем поперек по отношению к разделяющей П расположен ряд параллельных катодов и анодов. Приспособление для собирания расплавленного металла расположено над катодами поперек ГО по направлению к отверстию под П для перемещения выделенного на катоде металла в ДО. Все стенки ГО и ДО и пол выполнены из жаростойкого материала. Крышка ГО скреплена с обшивкой из жаростойкого материала, через которую подвешиваются аноды. Разделяющая П является самоподдерживающей. Приспособление для собирания расплавленного металла выполнено из жаростойких блоков в форме желоба с нижней стороны и наклонено по направлению к П.

З. Соловьева

См. также: Механизм р-ций токообразования 7667, 7668. Высокотемпер. элементы 7684. Регенерация Zn и Mn из отработ. батарей 10539. Механизм электролиза расплавов 7682, 7683. Анализ электролита 8440. Кислородные соединения хлора 7680.

## КЕРАМИКА.

### СТЕКЛО. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

#### Общие вопросы

Редакторы С. И. Горелкина, А. С. Пантелеев

**8937.** Применение новой техники в силикатной промышленности. Корац (Az új technika alkalma-zása a szilikátiparban. K o r a c h M ó r), Érté- anyag, 1956, 8, № 1, 3—6 (венг.)

Место силикатной пром-сти в общем произ-ве и ее историч. развитие. Керамические окислы и карбиды. Развитие технологии литья и связь «силикатной металлургии» с цветной. Развитие технологии вяжущих в-в. Развитие методики исследования силикатов и стекол. Развитие «силикатной металлургии». Подготовка кадров силикатной пром-сти. Д. Пишени

**8938.** Технологические исследования, общие для всех силикатных производств. Матейка (Technologické výzkumy, společné silikátovým odvětvím. M a t é j k a J o s e f), Sklář a keramik, 1956, 6, № 7, 172—174 (чеш.)

Перечислены главнейшие н.-и. работы по тематике, намеченной на Конференции химиков-неоргаников в Смоленицах. Тематика охватывает как теоретич., так и практич. вопросы по изучению сырья и промышленных отходов силикатных произ-в, по технологии и контролю, а также по терминологии, организации исследований и стандартизации.

Е. Стефановский

**8939.** Кристаллизация калиевых силикатов в системе  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3-RO$ . Оиси, Хамао (  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3-RO$ 系からのカルシタイトの析出. 大石行理・浜野義光 ) , 窯業協會誌, 72, 7, 143—147 (япон.; рез. англ.)

Найдено, что калиевый силикат ( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) кристаллизуется из расплава системы  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3-RO$ , причем  $B_2O_3$  и RO являются при этом минерализаторами. Чем больше радиус иона R<sup>2+</sup>, тем более эффективно он действует как минерализатор.

Г. Масленикова

**8940.** Взаимодействие  $ZrO_2$  в двойных системах окислов. Рот (Zirconia reactions in binary oxide systems. R o t R o b e r t S.), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, 39, № 5, 196 (англ.)

Работы Национального бюро стандартов (США) 1954 и 1955 гг. выяснили некоторые общие закономерности, касающиеся вопросов стабилизации куб. структуры твердых р-ров  $ZrO_2$ . 1) 2-валентные ионы: р-ции в твердой фазе  $ZrO_2$  с окислами, 2-валентные ионы которых имеют малый радиус ( $MgO$ ,  $CaO$ ,  $MnO$ ,  $TiO$ ), могут привести к получению твердых р-ров стабильной куб.  $ZrO_2$ ; исключение представляют BeO и ZnO, которые не образуют твердых р-ров с  $ZrO_2$ ; 2-валентные ионы с большими радиусами образуют соединения типа перовскита. 2) 3-валентные ионы: р-ции  $ZrO_2$  с окислами, 2-валентные ионы которых имеют малый радиус, напр.  $In_2O_3$ , ведут к получению твердых р-ров куб.  $ZrO_2$ ; исключение представляет весьма малый ион  $Al^{3+}$ ; окислы с ионами больших радиусов, напр.  $Nd^{3+}$ , по-видимому, образуют соединения типа  $A_2B_2O_7$  и твердые р-ры. 3) 4-валентные ионы: р-ции  $ZrO_2$  с окислами, ионы которых (напр.,  $SeO_2$  и  $UO_2$ ) имеют большой радиус, ведут к образованию твердых р-ров тетрагональной  $ZrO_2$ , устойчивой при комнатной т-ре; 4-валентные ионы малого размера не образуют твердых р-ров,

но образуют соединения типа  $ZrO_2 \cdot TiO_2$  и  $ZrO_2 \cdot SiO_2$ .  
4) 5-валентные ионы с  $ZrO_2$  в твердой фазе дают соединения типа  $6 ZrO_2 \cdot R_2O_5$ , напр.  $[Zr_4(Nb_2 \cdot Zr_2)O_{10}O]$

В. Злочевский

8941. Методы лабораторного изучения горных пород, применяемых в керамике. Термический анализ глинистых минералов. — (Méthodes d'étude au laboratoire des roches utilisées en céramique. Analyses thermiques des minéraux argileux. —), Ind. céram., 1956, № 475, 97—105 (франц.)

Описаны существующие методы изучения и исследования горных пород.

С. Туманов

8942. Свойства глин. Кнани (Properties of clays. Кпарр W. J.), Calif. J. Mines and Geol., 1956, 52, № 2, 125—130 (англ.)

Рассматриваются свойства системы глина — вода: пластичность или рабочие свойства и влияние отдельных ионов. Каолинит представляет собой тонкозернистый минерал, в котором 30% частиц  $< 1 \mu$  и 70%  $< 20 \mu$ , причем форма и размеры частиц оказывают существенное влияние на свойства системы глина — вода. Показано, что пластичность масс на основе тонкозернистой глины выше таковой на основе грубозернистой. Присутствие различных ионов в системе глина — вода оказывает влияние на ее свойства: предел сдвига (связанный с пластичностью) и способность к истечению. Присутствие отдельных ионов могут значительно улучшать эти свойства.

Г. Масленникова

8943. К вопросу изучения регидратации прокаленной глины. Бертетти (Contributo allo studio della reidratazione dell'argilla cotta. Bertetti Iolanda), Ann. chimica, 1956, 46, № 5-6, 328—334 (итал.)

В Институте прикладной химии Генуэзского университета была проведена работа по изучению свойств регидратированных каолинов и глин. Цеттлицкий каолин (37,65%  $Al_2O_3$  и 13,76% п. п. н.) и шарантскую глину (34,65%  $Al_2O_3$ ; 11,56% п. п. н.) подвергали прокаливанию при 600 и 700° в течение 4 час.; после этого п. п. н. этих материалов при 1000° оказалась равной от 0,44 до 0%. Прокаленные в-ва подвергали регидратации в автоклаве в течение 32 час. в атмосфере водяного пара при 249° и давл. 40 атм. После автоклавной обработки п. п. н. при 1000° у цеттлицкого каолина оказалось равной 13—13,3%, у шарантской глины 10,5—10,8%. Для сырых и регидратированных материалов (РМ) были сняты кривые деградации (КД), определены значения рН, емкости поглощения оснований и теплоты смачивания. Результаты исследования показали, что КД сырых и РМ не совпадают между собой; удаление связанной воды у РМ происходит легче. Емкость поглощения оснований, рН и теплота смачивания у РМ значительно выше, чем у сырых, что указывает на перестройку и на большую искаженность кристаллич. решетки РМ.

С. Глебов

8944. Спекание оксид магнезия высокой чистоты. Аллисон, Сеслер, Холди, Даккерт (Sintering of high-purity magnesia. Allison A. G., Sesler E. C., Jr., Haldy N. L., Duckworth W. H.), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, 39, № 4, 151—154 (англ.)

Исследовано влияние т-ры предварительного прокаливания на спекаемость порошка  $MgO$ , содержащего 98,5%  $MgO$ , прокаленного при 600° (I), и порошка, содержащего 99,3%  $MgO$ , прокаленного при 980° (II). Вторично прокаливали при т-рах 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200 и 1290°; II — при 1100, 1200, 1290, 1400, 1500, 1600 и 1650° с выдержкой 1 час. Продукты прокаливания измельчали, просеивали через сито 0,15 мм и под давл. 1060 кг/см<sup>2</sup> прессовали образцы на связке (3%) из р-ра воска в  $CCl_4$ ; образцы обжигали при 1650, 1705, 1760, 1815, 1870° в окислительной среде и при

1650° в атмосфере  $H_2$  с выдержкой 1 час. У обожженных образцов определяли кажущуюся пористость и об. вес; для порошков производили петрографич. исследование. Наибольший об. вес (до 3,3 г/см<sup>3</sup>) и нулевая пористость были получены для образцов из I, прокаленного при 1000°, и у образцов из II (до 3,4 г/см<sup>3</sup>), прокаленного при 1100—1290°; при дальнейшем повышении т-ры прокаливания исходных порошков спекание ухудшается. Петрографич. исследованиями установлено, что в порошке I процесс перекристаллизации  $MgO$  в периклаз начинается при т-ре  $> 1100^\circ$  и заканчивается при 1290°; в порошке II — при 1500°, но не заканчивается даже при 1650°, что, по-видимому, зависит от чистоты II. Ухудшение спекания порошков, прокаленных при т-рах выше т-р появления периклаза, вероятно, объясняется развитием кристаллов периклаза Т. Ряховская

8945. Применение диэлектрического нагрева для изучения свойств песка при повышенных температурах. Ру, Голдинг (A dielectric heating and test unit for the study of sand properties at elevated temperatures. Rew R., Godding R. G.), J. Scient. Instrum., 1955, 32, № 3, 93—95 (англ.)

Быстрый и однородный нагрев образцов песка невозможен в обычных печах сопротивления из-за низкой теплопроводности кремнезема. При длительном разогреве органич. примесей разлагаются, полученные при этом данные о механич. свойствах песка сомнительны. Для быстрого и однородного разогрева образцов песка сконструирован диалектрич. нагреватель, работающий при частоте 100 Мгц. Цилиндрич. образцы прессовок песка размером 50×50 мм разогреваются до 1000° в течение 1 мин. Быстрый разогрев образца по всей его массе используется для испытания механич. свойств материала при повышенных т-рах, причем сконструированный прибор позволяет одновременно с разогревом песка регистрировать с помощью самопишущего фотоустройства изменение величины отношения нагрузки к напряжению. Подробно описываются электрич. и механич. схемы прибора.

А. Борисенко

8946. Свойства отечественных бентонитов с точки зрения использования. Барна (Hazai bentonitok tulajdonságai a felhasználás és előkészítés szempontjából. Barina János), Bányászati lapok, 1956, 11, № 3, 165—173 (венг.)

8947. Стеатиты и тальки. Природа, добыча, применение в керамике. Ви (Stéatites et talcs. Nature et préparation-Utilisation en céramique. Vie G.), Ind. céram., 1956, № 475, 118—120 (франц.)

Дается подробная характеристика талька Луанского месторождения (Пиренеи), образовавшегося в результате метаморфизации доломитизированных известняков.

С. Туманов

8948 К. Терминология силикатной промышленности. Грегор (Terminológia silikátového priemyslu. Sprac. Gregor Mikuláš. Bratislava, SAV, 1955, 53, [2] s., 9 Kës) (словац.)

8949 П. Выращивание кристаллов кварца (Quartz crystal growing) [The General Electric Co. Ltd]. Австрал. пат. 200436, 19.01.56

Выращивание кристаллов кварца производится при помощи затравочных кристаллов, которые устанавливаются внутри сосуда, способного выдерживать высокие давления и т-ру. Кристаллизация ведется из р-ра углекислого, едкого и фтористого натрия. Концентрация указанных компонентов в р-ре лежит в пределах 0,5—3,0 N, 0,4—2,0 N и 0,01—0,3 N соответственно. Р-р содержит питательный материал в виде частичек  $SiO_2$ . Нагревание сосуда устроено таким образом, что т-ра той части р-ра, где помещаются затравочные кристаллы



на 5—20° ниже  $t$ -ры той части, где происходит растворение питательного материала. Коэфф. заполнения сосуда 1,18—1,46,  $t$ -ра кристаллизации 320—400°, средняя скорость роста 0,4—1,5 мм/сутки на каждую грань зародышевого кристалла. Н. Синельников

### Стекло

Редакторы О. К. Ботвинкин, С. И. Иофе

8950. Сообщение о IV Международном конгрессе по стеклу, Париж, 2—7 июля 1956 г.—(Bericht über den IV. Internationalen Glas-Kongress in Paris am 2. bis 7.7.1956.—), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1956; 89, № 15, 361—364; № 16, 381—383; Glastechn. Ber., 1956, 29, № 9, 375—379 (нем.)

8951. Обзор стекольной промышленности Японии. Миидзакэ (ガラス業界の展望. 宮崎雄一郎), 化学と工業, Kagaku to Kogyo, Chem. and Chem. Ind., 1953, 6, № 2, 90—95 (япон.)

Обзор состояния стекольной промышленности Японии и данные о выпуске различных видов стекла (листовое, тарное, медицинское, оптич., стекловолокно и т. д.) за период 1937—1952 гг. Для сравнения приводятся данные о выпуске стекла другими странами. М. Гусев

8952. «Нити» в стекле — следствие «динактивного» поведения свилей. Пибсен-Марведель («Fäden» im Glas — eine Folge «dynaktiven» Verhaltens von Schlieren. Jebesen-Marwedel Hans), Glastechn. Ber., 1956, 29, № 7, 269—275 (нем.; рез. англ., франц.)

Две жидкости, из которых одна обладает меньшей плотностью, но большим поверхностным натяжением, являются динактивными. Жидкость с большим поверхностным натяжением втягивает в себя часть другой жидкости, соприкасающейся с ней, и становится неомогенной, т. е. свилистой. Для моделирования этого процесса могут быть использованы вода — уксусная к-та. При приливании в кювету с уксусной к-той воды последние, оставаясь на поверхности, становятся неомогенной. При варке стекол образование областей с повышенным поверхностным натяжением может происходить в результате насыщения расплава окисью Al при растворении огнеупора на уровне поверхности стекломассы или в результате образования на поверхности стекла слоя, обогащенного кремнеземом. Изменение содержания  $SO_2$  также может вызвать появление областей с различным поверхностным натяжением. Во всех случаях области стекла, обладающие большим поверхностным натяжением, становятся неоднородными, разбиваясь на ячейки неправильной формы. При вытягивании стекла эти ячейки превращаются в нити.

Ю. Шмидт

8953. Опыты электронографических исследований промышленных стекол. Афанасьев Л. А., В сб.: Строение стекла. М.—Л., АН СССР, 1955, 224—226

Изложены результаты электронографич. исследования медного рубина Чернятинского з-да. На электронограммах линии Si не оказалось, а обнаружены линии станиидов Cu ( $CuSn$ ,  $Cu_2Sn$ ), линии кристаллита и тридимита. На одной из электронограмм, кроме этого, были обнаружены 4 линии закиси Si. Приведены таблицы индифференциации электронограмм оконного, боросиликатного стекол и медного рубина.

Н. Павлушкин

8954. Возможности и результаты рентгеновских методов исследования стекообразных веществ. По-рай-Кошиц Е. А. В сб.: Строение стекла. М.—Л., АН СССР, 1955, 30—43

Рассмотрены результаты применения рентгеноструктурного анализа к стеклам. С помощью этого метода,

но с использованием в одном случае ф-лы Шерера, в другом — интегрального анализа Фурье, были подтверждены две противоречащие друг другу гипотезы — кристаллитная и беспорядочной сетки. Это можно объяснить или ошибками одного из методов интерпретации эксперим. кривых интенсивности, или неоднозначностью обоих методов, не могущих реально претендовать на полное решение структуры. Автор разбирает основные недостатки и преимущества каждой из двух гипотез и указывает, что окончательного ответа на вопрос о размерах упорядоченных областей в однокомпонентных телах следует, по-видимому, ожидать от электронномикроскопич. их исследования. В сложных стеклах автор обнаружил с помощью правильно поставленного рентгенографич. исследования гораздо более детальные сведения о структуре, чем в случае однокомпонентных стекол, что говорит о наличии локальной хим. упорядоченности в сложных стеклах. Советские исследователи уже давно указывали на возможность существования в сложных стеклах различных хим. соединений. Показано, что дальнейшее развитие рентгеноструктурного анализа стекообразных в-в должно предусматривать создание более совершенной теории рассеяния рентгеновских лучей, которая смогла бы использовать все детали эксперим. кривых интенсивности, дальнейшее повышение точности последних и сочетание различных рентгеновских (рассеяния под большими и под малыми углами) с рентгеновскими методами исследований структуры (электронный микроскоп, электронография, нейтронография и т. п.). Н. Павлушкин

8955. Механическая релаксация щелочных ионов в боросиликатном стекле. Керби (The mechanical relaxation of alkali ions in a borosilicate glass. Kirby P. L.), J. Soc. Glass Technol., 1955, 39, № 191, T385—T393 (англ.)

Наблюдаемые в стекле замедленно-упругие эффекты, а также связанные с внутренним трением изменения, которые испытывает стекло, подвергаясь действию циклич. деформации, являются характерным признаком наличия механич. релаксации (Р) щел. ионов и части неправильной непрерывной структурной сетки стекла. Механич. Р щел. ионов в боросиликатном стекле «пирекс» может отличаться от Р ионов — сеткообразователей. Описана связь между механич. и диэлектрич. Р щел. ионов. Результаты экспериментов проанализированы и выражены в виде кривых распределения периодов Р в стекообразной системе. Кривые показали определенную степень симметричности относительно максим. значения и подтвердили, что спектр Р в целом имел бы симметрич. форму. На распределение периодов Р в области максим. значений, помимо величины энергии активации, важное влияние оказывают также изменения энтропии, связанные с процессом ионной миграции. Максимумы на кривых распределения периодов Р оказались для закаленного стекла более узкими, чем для отожженного стекла. Однако ширина указанных максимумов существенно не изменялась с  $t$ -рой, что свидетельствует о сложности процесса Р, регулируемого только лишь в узкой области значений энергии активации. Высказано предположение, что беспорядочность структуры стекла не может быть полностью выражена изменениями высоты потенциальных барьеров, но что форма барьеров может быть хорошо объяснена неправильностью большей части структуры. Подчеркнуто, что результаты, характеризующие разброс периодов Р, приложимы только к области ярко выраженного максимума распределения, а не ко всей области распределения.

А. Бережников  
8956. О разделении фаз в стекле. Оберлиес (Über «Phasentrennung» im Glas. Oberlies Frida), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 10, 224 (нем.)

В стекле предполагается наличие крупных структурных элементов, которые должны, хотя бы частично, обладать дальним порядком. Для их обнаружения было взято стекло состава (в %):  $\text{Na}_2\text{O}$  7,  $\text{B}_2\text{O}_3$  25 и  $\text{SiO}_2$  68, способное расслаиваться на две фазы при нагревании выше 7-ры размягчения. Стекло выдерживалось 5 дней при 650°, после чего производилось электронномикроскопич. исследование поверхности свежего разлома (лаковая реплика, оттененная платиной). Стекло после указанной выдержки стало опаловым, а на фотографии обнаруживаются крупные области неоднородности. Даже после расплавления стекла при 1460°, последующего нагревания его до 1600° и резкого охлаждения на фотографии обнаруживались сферич. области диам. 150—200 Å. В случае обычного силикатного стекла состава (в %):  $\text{Na}_2\text{O}$  13,  $\text{CaO}$  13 и  $\text{SiO}_2$  74, выдержанного 6 дней при 520° и даже расплавленного при 1400°, нагретого до 1800° и резко охлажд., также были найдены области неоднородности размером 100—200 Å. Таким образом, даже обычные стекла обладают не непрерывной структурой, а обнаруживают наличие областей неоднородности. Ю. Шмидт

8957. Графостатистический анализ и его применение для исследования стекол. Ватерман (L'analyse statistique graphique et ses applications au verre. Waterman H. I.), *Silicates industr.*, 1954, 19, № 8/9, 273—282; № 10, 326—334 (франц.)

Графостатистический анализ (ГА) имеет большое значение для распознавания различных в-в и для изучения методов произ-ва, применяемых в хим. пром-сти. При помощи ГА и с учетом физ. констант был проведен структурный анализ смесей углеводородов, применяемых в нефтяной пром-сти, в произ-ве масел и жиров. Для этой цели пользовались такими величинами, как уд. вес и его температурный градиент, показатели преломления для волн различной длины при различных т-рах, спектры поглощения, средний мол. вес и мол. объем, магнитные свойства, диэлектрич. постоянная, поверхностное натяжение, вязкость при различных т-рах, скорость ультразвуковых колебаний, теплоемкость и др. При этом установлены зависимости между физ. константами и хим. строением различных органич. в-в. Для применения ГА к силикатам изучались условия равновесия в бинарных натриево-кремнеземных и калиево-кремнеземных стеклах в зависимости от их мол. состава, изменения плотности и показатели преломления с т-рой. С. Иофе

8958. Определение химической устойчивости стекла методом реплик. Симпсон (Adaptation of replica technique to measurement of surface durability of glass. Simpson H. E.), *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1955, 38, № 2, 81—85 (англ.)

Метод реплик применяется в электронной микроскопии, а также для оценки поверхностной твердости и других поверхностных свойств стекловидных эмалей и пластмасс. Этот метод разработан для репродукции поверхности полых стеклянных изделий. Положительные результаты получены с р-ром винилового смолы в метилэобутилатоне или ацетоне; после предварительного выплывания бутылок они погружались в этот р-р; затем снятая с поверхности, после тщательной сушки, пленка смолы воспроизводила картину корродированной поверхности стекла. Степень коррозии определялась при помощи фотоэлектрич. нефелометра. Установлено, что внутренняя поверхность сосуда разрушается быстрее, чем наружная. Кривые % помутнения — время получают различными в зависимости от состава стекла; эти различия связаны обычно с изменениями в содержании глинозема и окиси магния в стекле. С. Иофе

8959. Исследование содержания воды в стеклах путем определения поглощения инфракрасных лучей

в области 1—5  $\mu$ . Шольце, Дитцель (Untersuchungen über den Wassergehalt von Gläsern durch Bestimmung der Ultrarot — Absorption im Bereich von 1. bis 5  $\mu$ . Scholze Horst, Dietzel Adolf), *Glastechn. Ber.*, 1955, 28, № 10, 375—380 (нем.; рез. англ., франц.)

Максимум излучения в стекловаренных печах лежит в области 1—3  $\mu$ ; поэтому очень важно знать о наличии в стекле составных частей, имеющих полосы поглощения в этой области, так как от этого зависит прогрев стекломассы, движение потоков в ванне и вязкость стекломассы. Такие составные части имеют определенные значения также и в процессах переработки стекла. У стекол обыкновенного состава наблюдаются резкие полосы поглощения при длине волны 1,1  $\mu$  для  $\text{FeO}$  и при длине 2,7—3,0  $\mu$  — для группы ОН. Приведен обзор литературы и дан анализ полученных различными авторами результатов по вопросу о поглощении ИК-лучей стеклами в области 1—5  $\mu$ . Задача данного исследования — установить влияние влажности сырьевых материалов и содержания воды в атмосфере печи на содержание воды в стеклах. Изучалось стекло состава (вес. %):  $\text{SiO}_2$  74,  $\text{CaO}$  10,  $\text{Na}_2\text{O}$  16, причем  $\text{Na}_2\text{O}$  вводилась в шихту в виде сухой и кристаллич. соды. Показано, что при повышении влажности атмосферы печи увеличивается содержание воды в стекле, обнаруживаемое по полосе ОН при 2,95  $\mu$ . При плавке стекол на кристаллич. соде содержание воды в них выше, чем при плавке на сухой соде. Библ. 42 назв. С. Иофе

8960. Влияние термической обработки и напряжений в стекле на поверхностную химическую устойчивость.

Дертев Н. К., Худякова Т. А., Ваганова В. Н., Тр. Горьковск. политехн. ин-та, 1955, 11, № 3, 17—26

Изучалось влияние термич. обработки и напряжений в стекле (С) на его хим. устойчивость (ХУ), а также вопросы повышения ХУ. Для исследования использовались образцы листового С, а также С К-3 (состав приводится). Поверхностная ХУ определялась йодозинным методом Миллуса, причем конц-ия йодозина натрия в р-ре определялась с помощью фотоэлектроколориметра ФЭК-М. Показано, что ХУ в сильной степени зависит от состояния поверхности пленки, причем термич. обработка ниже 400° оказывает большое влияние на ХУ С. Выдержка С при т-ре ниже 400° приводит к значительному понижению ХУ, ввиду чего скорость охлаждения С ниже 400° должна быть максимально допустимой. Отмечается, что напряжения в С не оказывают непосредственного влияния на ХУ С. Однако это улучшение при длительном хранении на воздухе оказывается недолговременным. Г. Матвеев

8961. Исследование конденсации водяного пара на поверхности стекла. Цутихаси (ガラス表面上における水蒸気の凝縮, 土橋正二), *窯業協会誌*, *Erg. Kôkai-shi*, *J. Ceram. Assoc., Japan*, 1956, 64, № 723, 403—410 (япон.; рез. англ.)

Имеются случаи появления интерференционной окраски на поверхности стекла (ПС), находящегося на воздухе. По-видимому, это происходит от действия водяного пара, конденсирующегося на поверхности стекла. Для исследования применялись оптич. стекла, на полированной поверхности которых наблюдалось невооруженным глазом и при помощи микроскопа появление капель росы (КР) и их рост в различных условиях: на отпечатках пальцев, при нанесении мыльных пленок и пленок синтетич. смол, при погружении стекла в  $\text{HNO}_3$  при нанесении парафина и т. п. Автор приходит к следующим выводам: КР появляются скорее и растут быстрее на отпечатках пальцев и пленке металлическ. мыла, чем на чистой ПС; КР появляются на пленке смолы медленнее, чем на чистой ПС; на интерференционных пленках КР появляются скорее и ра-

стут быстрее, чем на чистой ПС; КР появляются скорее и растут быстрее на царапинах, чем на нетронутой ПС.

С. Иофе

**8962. Значение и измерение мгновенной вязкости.** Ги (Signification et mesure d'une viscosité instantanée. Guy R.), *Silicates industr.*, 1956, 21, № 2, 69—73 (франц.).

Быстрое охлаждение образца стекла должно препятствовать структурной перестановке, происходящей при медленном охлаждении, поэтому следует ожидать, что внезапно охлад. и затем быстро нагретый образец сохранит без значительных изменений строение и свойства, которыми он обладал до охлаждения. Измерения свойств при высоких т-рах представляют определенный научный интерес, особенно для стеклянных волокон малого диаметра, подвергающихся в процессе их выработки весьма быстрому охлаждению. Эти измерения производились по следующей методике: определялось, при какой т-ре стекловолноко диам. 8—10  $\mu$ , подвергаемое быстрому нагреву в течение миним. периода времени, обрывалось при размягчении под действием определенной нагрузки; это фактически являлось точкой мгновенной вязкости стекла данного состава. Исследования проводились с волокном, быстро охлад. при выработке, и волокном, которое предварительно медленно нагревалось. Выбор возможно более тонкого волокна вызывался необходимостью уменьшить тепловую инерцию образца. Описываются аппаратура, применявшаяся для исследования, регулирование т-ры, приготовление волокон и процессы их термич. обработки. Исследовалось 9 стекол различного состава, приведены данные об их вязкости при 900—1300°, а также т-ры, при которых логарифм вязкости (в пуазах) равен 7,6 (точка Литлтона — точка размягчения); для каждого из этих стекол указаны т-ры разрыва волокон в зависимости от т-ры их вытягивания и условий термич. обработки. В результате работы установлено заметное понижение вязкости резко охлад. стекол в области т-р, соответствующих вязкости  $\sim 10^{6.5}$  пуазов, причем это понижение достигает 50° и выше; оно тем заметнее, чем резче охлаждение.

С. Иофе

**8963. Роль вязкости при образовании стеклообразного вещества.** Винтер-Клейн (Le rôle de la viscosité dans la formation de l'état vitreux. Winter-Klein A.), *Silicates industr.*, 1956, 21, № 4, 157—163 (франц.).

Рассматривается роль вязкости при образовании стеклообразной структуры. При переходе от жидкого к стеклообразному состоянию не наблюдается прерывности в кривых зависимости констант от т-ры, однако существует область т-р, в которой данная константа изменяется значительно быстрее; это — область трансформации (ОТ), границы которой нельзя точно определить. Но независимо от состава стекла, его вязкость изменяется в ОТ в пределах  $10^8$ — $10^{10}$  пуаз. Исследуя кривые зависимости вязкости и отдельных физ. констант от т-ры для различных стекол (натриево-кальциевого, свинцового, боросиликатного крона, обыкновенного крона, кальциево-магнезиевого, из чистого Se, из глицерина), автор устанавливает, что ОТ, определяемая по перегибу на кривой для данной константы, всегда соответствует одним и тем же пределам вязкости, независимо от того, начинается ли ОТ от  $-120^\circ$  (для глицерина) или от  $550^\circ$  (для натриево-кальциевого стекла). Это объясняется тем, что подвижность молекул в жидкости резко падает при т-ре, соответствующей вязкости  $10^8$  пуаз, т. е. началу ОТ, в которой фактор времени играет решающую роль. По мере снижения т-ры подвижность молекул уменьшается, а время установления равновесия удлиняется. Это отставание может значительно превы-

шать время, необходимое для изменения условий опыта; так, напр., время установления равновесия составляет у натриево-кальциевого стекла  $10^{-4}$  сек. для  $\eta=10^6$  пуаз (жидкость),  $\sim 0,4$  сек. для  $\eta=10^8$  пуаз (верхний предел области трансформации),  $\sim 2$  сек. для  $\eta=10^{10}$  пуаз, 20 мин. для  $\eta=10^3$  пуаз и 14 дней для  $\eta=10^{15}$  пуаз (вблизи нижнего предела области трансформации). Таким образом, стеклообразное состояние после перехода через ОТ зависит полностью от скорости охлаждения, что имеет место на практике в процессах отжига и закалки. Показано, что при  $\eta > 10^{10}$  пуаз стекла обладают физ.-механич. характеристиками такого же порядка, как и металлы; скорость распределения звука в стекле равна 5—6 км/сек, что близко к этой же величине у Al. Следовательно, для т-р, лежащих ниже ОТ, стекло можно рассматривать как твердое тело. При стеклообразном отверждении в-во проходит через 4 стадии: жидкое состояние, переохлажд. жидкость, ОТ и твердое состояние. Т-ра, при которой стеклообразная жидкость становится переохлажд., отмечается небольшим перегибом на кривой зависимости вязкости от т-ры; после этого стекла проходит через область вязкости  $10^8$ — $10^{10}$  пуаз, чем определяются все свойства стекла, характерные для ОТ.

С. Иофе

**8964. Термическое расширение бинарных целочисленных боратных стекол.** Шермер (Thermal expansion of binary alkaline-earth borate glasses. Shermer Herman F.), *J. Res. Nat. Bur. Standards*, 1956, 56, № 2, 73—79 (англ.).

Исследовалось линейное термич. расширение (ЛТР) ряда бинарных кальциево-, стронциево-, бариево-боратных стекол и чистого  $B_2O_3$ . ЛТР кальциевого и стронциевого боратов возрастало с увеличением концентрации CaO или SrO. ЛТР бинарных бариевоборатных стекол проходило через минимум, соответствующий содержанию BaO  $\sim 20$  мол.%. Минимум намечался также и для других кривых при относительно высоком ЛТР чистой  $B_2O_3$ . Наличие минимума на кривых зависимости ЛТР стекол от их состава («борная аномалия») объясняется максим. содержанием  $B_2O_3$  в четверной координации. Это находится в согласии с тем фактом, что тетраэдры  $BO_4$  упрочняют структуру стекла и уменьшают вследствие этого ЛТР. Эксперим. кривые зависимости ЛТР исследованных стекол от их состава оказались нелинейными, в результате чего не удалось получить уд. коэфф. для расчета ЛТР этих стекол по ф-лам аддитивности. Данные о ЛТР стекол соответствуют данным об их плотности в области жидкого состояния. ЛТР некоторых составов было наименьшим в области твердого стеклообразного состояния и наибольшим в области жидкого состояния. Предполагается, что ЛТР в области «высокой вязкости» должно быть большим, чем в указанных областях. Получена сходимость кривых изменения плотности цел.-зем. боратов с повышением т-ры.

А. Бережнов

**8965. Оптическое стекло.** Моритц (Optisches glas. Moritz Heinz.), *Wiss. und Fortschr.*, 1956, 6, № 2, 45—48 (нем.).

Обзор развития технологии оптич. стекла. Приведен перечень важнейших сырьевых материалов, применяемых в произ-ве оптич. стекла с указанием степени требуемой чистоты этих материалов. Показана возможность получения в широких пределах оптич. стекол с заданными показателями преломления и дисперсий.

С. Иофе

**8966. Использование стекла для утилизации солнечного тепла** — (Farms use «free heat» through glass.—), *Amer. Glass Rev.*, 1956, 76, № 1, 15 (англ.).

Описано применение стекол thermopane для остекления с.-х. помещений (скотных дворов, теплиц и т. п.) в целях поддержания в них надлежащей т-ры.

Н. Павлушкин



8967. Глушеные стекла. Йохман (Trübgläser. Jochmann Fritz), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1956, 89, № 10, 229—231 (нем.)

Глушеное стекло должно получаться без особых трудностей, непосредственно в процессе плавки, при охлаждении стекломассы от 1400 до 1200°, когда в качестве глушителей применяются фториды, фосфаты или арсенаты свинца. Известно, что у всех содержащих F стекол происходит улетучивание 20—25% расчетного кол-ва F в виде  $\text{SiF}_4$ . Автор задался целью установить, имеет ли это место при исходном стекле состава (в вес. %):  $\text{SiO}_2$  50,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20,  $\text{CaO}$  30 с т. пл. 1460°. Приведены результаты, полученные при плавке этого состава с содержанием F 2,5 и 6%. При этом установлено, что глушеное стекло получается лишь при высоком содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{ZnO}$ , играющих роль стабилизаторов. Начало см. РЖХим, 1956, 75683. С. Иофе

8968. Окрашивание стекол кобальтом. Аглан, Мур (The colours of cobalt in glass. Aglan M. A., Moore H.), J. Soc. Glass Technol., 1955, 39, № 191, T351—T384 (англ.)

Исследовались в пределах 400—1000 мμ, а в отдельных случаях до 2500 мμ, спектры пропускания стекол: литиево-натриево-калиево- или кальциево-боратных, натриево-калиево- и кальциево-алюмоборатных, натриево-силикатных и натриево- и калиево-боросиликатных, содержащих 0,03%  $\text{CoO}$ , а также р-ров солей  $\text{Co}$ . В случае гидратированных и частично дегидрированных солей кобальта и фритт  $\text{CoO}$  с  $\text{SiO}_2$  с добавками щелочей и  $\text{CoO}$  с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  исследовались спектры отражения в пределах 400—700 мμ. Исследовались также спектры пропускания щелочноборатных стекол с добавками Cl, Br и J. Стекла варились в Pt-тигле из чистых материалов. Измерение магнитной восприимчивости производилось на стеклах с 1%  $\text{CoO}$  и позволило установить, что во всех стеклах присутствуют только ионы  $\text{Co}^{2+}$ . Показано, что ионы  $\text{Co}^{2+}$  в шестерной координации обуславливают розовую окраску, а в четверной — синюю. Природа катиона, связанного с тетраэдром ( $\text{CoO}_4$ ), не изменяя типа поглощения, влияет на положение и интенсивность полос. Синяя окраска подкисленных р-ров  $\text{CoCl}_2$  не идентична с окраской стекол и вызвана присутствием анионов ( $\text{CoCl}_4$ )<sup>2-</sup>. Аналогичные анионные группы присутствуют в стеклах, содержащих галоиды. Присутствие свободных галоидов вызывает поглощение в коротковолновой части спектра. Ю. Шмидт

8969. Окрашивание простых стекол платиной, палладием и родием. Риндон, Роде (The colors of platinum, palladium and rhodium in simple glasses. Rindone G. E., Rhoads J. L.), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, 39, № 5, 173—180 (англ.)

Взаимодействие расплавленного стекла с металлами платиновой группы приводит в некоторых случаях к его окрашиванию. Для изучения природы этого окрашивания были сварены простые двухкомпонентные стекла, содержащие на 1 моль  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  или  $\text{K}_2\text{O}$  4 моля  $\text{SiO}_2$  или  $\text{B}_2\text{O}_3$ , а в случае фосфатных стекол — 1 моль  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Были сварены также стекла, содержащие одновременно по 0,5 моля различных щел. окислов. К приготовленной шихте добавлялись р-ры хлоридов исследованных металлов:  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{HCl}$ ,  $\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{RhCl}_3$ , затем после высушивания шихта снова перемешивалась. Стекла варились в кнани-товых тиглях, отливались в виде пластин и отжигались. Измерение спектров поглощения в пределах 400—740 мμ производилось на спектрофотометре путем погружения неполированных стекол в жидкости с таким же показателем преломления. В случае силикатных стекол кол-во Pt, которое может быть введено без появления серого окрашивания, повышается с увеличением веса катиона от 0,005% (для чистого литиевого

стекала) до 0,025% (для чистого калиевого стекла). Борные стекла все окрашиваются в желтый цвет от добавления 0,001% Pt. С увеличением содержания Pt в натриевых и литиево-натриевых фосфатных стеклах окраска переходит из серой в желтую и оранжевую, при содержании же  $\text{Pt} > 0,1\%$  происходит выделение металла в виде видимых под микроскопом кристаллов, что сопровождается появлением авантюриновой окраски. Наличие в натриевометафосфатных стеклах 0,002—0,008% Pt вызывает их частичную кристаллизацию. Увеличение длительности отжига приводит сначала к повышению интенсивности окраски, а затем к помутнению окраски серых стекол, но не влияет на окраску желтых стекол. Добавление к шихте окислителя ( $\text{CeO}_2$ ) вызывает изменение окраски из серой в желтую, добавление же восстановителя ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) действует в обратном направлении. Плавка стекол в атмосфере  $\text{Cl}_2$ , а также увеличение добавки  $\text{PtCl}_4$ , способствуют появлению желтой окраски. Добавление Pd вызывает окрашивание стекол в оттенки желтого и коричневого цветов при меньших конц-ях, чем в случае добавки Rh. Окрашивание в желтый, персиковый, янтарный и серый цвета вызывает Rh. Ю. Шмидт

8970. Исправление к статье: Методы измерения степени обесцвечивания стекла» Кумар, Прасад (Correction. Kumar S., Prasad S. N.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (B—C) 14, № 5 (англ.)

Р РЖХим, 1956, 26340.

8971. Электрическая стекловаренная печь с применением электродов Моли.— (Electric glass furnace uses Moly electrodes.—), Chem. Engng, 1954, 61, № 5, 136, 138 (англ.)

8972. Некоторые наблюдения над конструкцией и работой электропечей для плавки стекла. Гелл (Some observations on the design and operation of an all-electric glass melting furnace. Gell Anthony, Glass, 1956, 33, № 6, 269—276 (англ.)

Рассматриваются некоторые из основных факторов, влияющих на электроплавку стекла, на основе чего разработана рациональная конструкция электропечи (ЭП). В настоящее время работают 2 группы ЭП: в одной из них требуемая плотность тока достигается путем уменьшения размеров печи в зоне осветления; ко второй группе относятся ЭП, в которых максим. повышение т-ры происходит вблизи электродов, где образуются интенсивные конвекционные потоки. Разработана новая конструкция ЭП, отличающаяся следующими особенностями: размеры поверхностей противолежащих электродов обеспечивают повышенную плотность тока в зоне варки и осветления; зеркало стекла изолировано так же, как и боковые поверхности; объем стекломассы в варочном бассейне и в зоне осветления увеличивается пропорционально изолированным поверхностям. В целях уменьшения теплотерь до минимума варочный бассейн должен иметь форму куба. Оптимальная скорость плавки получается при миним. величине сопротивления ванны. Печь из высококачественного огнеупора работает при т-рах до 1640°. В современных ЭП тепло используется на 50—60%, в то время как в пламенных печах — только на 5—15%. По сравнению с пламенными печами одинаковой производительности потребность в огнеупоре для ЭП выражается отношением 1 : 4. Расход Se для обесцвечивания бутылочного стекла в ЭП в 16 раз меньше, чем в пламенных печах. Кратко описан способ регулирования электропитания ЭП новой конструкции. С. Иофе

8973. Исследование теплового потока от пламени к зеркалу стекломассы на опытной установке. Коста (Untersuchungen über den Wärmeßuß von der Flamme zur Glasschmelze an einer Versuchsstrecke.

Costa Harald), Silikattechnik, 1955, 6, № 10, 415—422 (нем.)

Использование газификации сырого бурогоугольного газа затрудняет ведение необходимого теплового режима в стекловаренных печах, ибо такой газ содержит относительно высокий процент влажности. При газоочистке вместе с водой удаляется также содержащаяся в газе смола, что обуславливает уменьшение светимости. Поставленные опыты имели целью количественно определить влияние уменьшения светимости пламени генераторного газа на теплопередачу при варке стекла. Результаты данного исследования показали, что ниже верхнего слоя, толщиной в 1 см, изменение т-ры и средняя эффективная теплопроводность стекломассы не зависят от содержания смолы в газе и, следовательно, от степени черноты пламени. Потери через дно опытной печи при несветящемся пламени больше на 3,7%. Для одинаковой т-ры стекла на дне печи т-ра пламени должна лежать выше на 5,2%, к этому добавляется целый ряд других преимуществ применения очищ. газа, в том числе отсутствие засорения и малое сечение газовых коммуникаций, получение хорошо очищ. смолы и т. д. Вследствие увеличения излучения стенок свода на стекло при несветящемся пламени т-ра стенок свода, в сравнении с достигнутой т-рой пламени, меньше, чем при светящемся. Возможно, что поглощение тепла шихтой при несветящемся пламени меньше, однако отрицательные стороны этого явления, по всей вероятности, возможно ликвидировать применением тонкослойной загрузки.

Н. Фельдман

8974. Завод для непрерывной выработки зеркального стекла. — (Les nouvelles installations de coulé écontine font de Chantierine l'usine la plus moderne d'Europe. —), Nord industr. et commerc., 1956, 37, № 27, 1639—1640 (франц.)

Описывается первая очередь вновь построенного завода для непрерывной выработки полированного зеркального стекла (С). Произ-во характеризуется следующими основными показателями: составной цех, рассчитанный на выпуск 400 т шихты в сутки, дает ежедневно до 220 т шихты; внутренние размеры стекловаренной печи — длина 42,9 м, ширина 8 м, глубина 1,1 м, емк. 900 т стекломассы; печь отапливается 12 горелками и потребляет 60 т мазута в сутки, т-ра плавления 1550°. Прокатанный лист С отжигается в туннельной печи длиной 95 м. Шлифовка С производится одновременно с двух сторон при помощи 12 пар феррас, каждая весом по 4,2 т; шлифовальный конвейер потребляет 135 т песка в сутки, имеет в длину 50 м, может выпускать листы зеркального С шириной 3,2 м; в процессе шлифовки снимается с каждой стороны листа по 0,5 мм. Полировальный конвейер имеет в длину 200 м, а общая длина всей установки ~ 400 м. З-д производит 60 000 т С, что составляет около половины всей потребности Франции в полированном зеркальном С, а с вводом в действие второй линии выпуск С удвоится. Около половины продукции поступает в цех «Секюрит» для выработки бесосколочного С для автомобилей и кораблей; 20% идет на экспорт. С. Иофе

8975. Стекло позволяет демонтировать и вновь использовать стены помещений. (Glass permits wall's re-use in expansion. —), Amer. Glass Rev., 1956, 76, № 1, 14 (англ.)

Описано применение «стен-сандвичей» для строительства промышленных сооружений. Такие стены состоят из панелей пеностекла, заключенного в пакет из двух листов металлич. алюминия. Толщина стен-сандвичей ~ 90 мм, такие стены легко монтируются и разбираются. Вес 1 м<sup>2</sup> такой стены ~ 5 кг.

Н. Павлушкин

8976. Автомобильный кузов марки «Corvette» из стеклопластика. Премо (The «Corvette» plastic

body. Премо E. J.), J. Soc. Glass Technol., 1955, 39, № 189, 54, № 55 — № 58 (англ.)

Описано применение в автомобилях, выпускаемых фирмой Шевроле, стеклопластиков для изготовления кузовов. Стеклопластик в кузовах имеет в 3 раза большую толщину, чем стальной кузов, но по весу составляет только половину стального. Стеклопластик не ржавеет, хорошо противостоит действию атмосферы, изолирует шум и не вызывает грохота. При изготовлении кузова требуется ~ 62 кг стекловолокна, 69 кг полиэфирной смолы и 25 кг наполнителя. Дано описание процессов изготовления кузовов из стеклопластиков.

Н. Павлушкин

8977. Извлечение алмазов, вкрапленных в спеченном карбиде вольфрама во вкладыши сверл. Бенфилд (The recovery of diamonds from sintered diamond impregnated tungsten carbide reamer inserts. Benfield D. A.), Industr. Diamond Rev., 1955, 15, № 174, 85—87 (англ.)

Описан метод регенерации от 90 до 98% общего кол-ва алмазов, содержащихся в спеченном карбиде W вкладышей сверл. WC окисляют прокаливанием в печи, дробят и просеивают через сито с отверстиями 0,59 мм. Порошок порциями по 450 г кипятят в 250 мл 10%-ного р-ра NaOH в течение 10 мин. Взвесь тонких частиц декантируют в большой сосуд, откуда извлекают окислы W, а осадок промывают водой и вновь добавляют 250 мл 10%-ного р-ра NaOH, повторяя операцию. Затем к осадку добавляют 250 мл флотационного реагента (5%-ного р-ра NH<sub>4</sub>OH с добавкой 1 г линолевой к-ты) и оставляют стоять в течение 15 мин., после чего р-р сливают, а осадок 2—3 раза промывают водой. Промытый осадок подвергают флотации. При добавке воды в кол-ве, достаточном для покрытия материала и наклона сосуда на угол 40—60°, алмазы всплывают на поверхность воды, вместе с которой их переливают в другой сосуд. Операцию повторяют до тех пор, пока не прекратится всплывание алмазов. А. Бережников

8978. Литой базальт и его применение. Парубек (Schmelzbasalt und seine Verwendung. Парубек F. N), Maschinenwelt und Elektrotechnik, 1956, 11, № 9-10, 151 (нем.)

Описываются достижения Чехословакии в области каменного литья из базальтовых пород. Чехословацкий литой базальт характеризуется уд. в 2,85—3 т/м<sup>3</sup>, пределом прочности: при сжатии 3030 кг/см<sup>2</sup> ± 40%, при растяжении 290 кг/см<sup>2</sup> ± 25%, при изгибе 530 кг/см<sup>2</sup> ± 25%; твердостью по шкале Мооса 8,9; истираемостью 0,06 см<sup>3</sup>/см<sup>2</sup> и применением вместо Fe и даже Mn-сталей для футеровки труб, желобов, отстойников, циклонов, эксгаустеров, каналов и прочих устройств, транспортирующих абразивные материалы Fe, Mn, а также использованием в хим. пром-сти.

Е. Штейн

8979. Техника украшения металлизированными глазури. Миллер (Metallic glaze decorating techniques. Miller Randall J.), Ceram. News, 1956, 5, № 5, 30, 41 (англ.)

Описывается обычная металлизация стекла, кварцевого стекла, глазурированной и неглазурированной керамики жидкими препаратами блестящей платины и нанесения с помощью сетки препарата блестящего золота на фарфоровые эмали с т-рой вжигания в 830—840°. В целях избежания вскипания и связанного с ним разрыва золотой пленки рекомендуется предварительная выдержка золоченых образцов в течение 5—10 мин. при 200—260°.

С. Туманов

8980. Медные красные глазури. Купе (Kupferrote Glasuren. Купе Franz), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1956, 89, № 11, 250—254 (нем.)

Для получения медно-красной глазури (Г) способ восстановления является более важным моментом, нежели их состав, который может сильно варьировать.

Составы медно-красных Г для т-ры обжига в 1000° лежат в пределах обычных составов фаянсовых и майоликовых Г, причем более легкоплавкая Г легче образует красный цвет. Глазури окрашиваются окисью Си, причем последняя большей частью предварительно не фриттуется с Г. Кол-во добавляемой окиси Си зависит от способа восстановления и лежит в пределах 0,2% — 3,5%. Г с меньшим содержанием Си дают более красивые тона. Наличие в Г небольшого кол-ва окиси Fe сообщает окраске фиолетовые тона. Присутствие в Г небольшого кол-ва  $\text{SnO}_2$  (0,5% — 7%) способствует образованию окраски. В качестве глушителя можно применять  $\text{ZrO}_2$  вместо  $\text{SnO}_2$ , который не разрушает окраски. Большие кол-ва  $\text{B}_2\text{O}_3$  переводят красные окраски в фиолетовые. На основе анализа китайской красной Г Зегер дал следующий ее состав (в вес. %): СаО 0,510,  $\text{K}_2\text{O}$  0,265, MgO 0,165,  $\text{PbO}$  0,057,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,095,  $\text{SiO}_2$  3,65,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,02, CuO 0,036. Для фарфора эти Г также должны быть легкоплавкими и содержать немного PbO и следы  $\text{SnO}_2$ . Восстановление может производиться следующими способами: 1) По всей поверхности с прокраской всего глазурного слоя. Восстановление может протекать как за весь период обжига, начиная с красного каления, так и при нормальном окислительном обжиге за счет ввода в Г органич. добавок. 2) Во время остывания Г. В этом случае восстанавливается лишь поверхностный слой Г, под которым находится Г, окрашенная в зеленый цвет. Этот способ дает широкие возможности декорирования. Нормальное восстановление этим способом производится в муфельной печи перед затвердеванием Г в пределах 600—700° путем ввода в муфель восстановителей. В качестве восстановителя можно применить в-ва: газообразные — светильный или генераторный газы, жидкие — нефть, каменноугольную смолу и твердые — дерево, древесный уголь, нафталин. Приводится ряд составов медно-красных Г для различных способов восстановления. Отмечается, что наиболее простым способом восстановления является восстановление после обжига Г в период охлаждения в пределах 600—750°, которое позволяет получать разнообразные декоративные эффекты.

**С. Туманов 8981. Образование и возможности применения сборчатых, характера змеиной кожи, глазурей. Кведеравич (Entwicklung und Anwendungsmöglichkeiten von Schlangenbautglasuren. Kwedera-witsch Johann), Silikattechnik, 1956, 7, № 4, 143—147 (нем.; рез. англ., русс.)**

Глазури характера змеиной кожи получаются от сборки их во время обжига, вызываемой высоким поверхностным натяжением, превышающим 298  $\text{дин/см}^2$ . Явление сборки глазури, являющейся в обычных условиях недопустимым ее недостатком, используется как своеобразный декоративный эффект. Варьируя величину поверхностного натяжения, толщиной наложения глазури и применяя различные окраски, можно получать разнообразные декоративные эффекты.

**С. Туманов 8982. Соответствие фарфорового черепка и глазури для достижения оптимальных свойств. Харкорт (Die Anpassung von Porzellanscherven und -glasur zur Erzielung optimaler Eigenschaften. Harkort H.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1956, 33, № 4, 108—114 (нем.)**

Определялись с помощью dilatометрич. кривых коэфф. расширения (КР) фарфорового черепка и глазури в разных интервалах т-ры. Установлено, что несмотря на один и тот же состав черепка и глазури и одинаковые производственные условия, значения КР в пределах 20—700° колеблются в значительных пределах и обуславливаются кварцевым, кристобалитным и тридимитным эффектами. Колебания становятся нагляд-

ными, если значения КР выразить ступенчатыми кривыми для областей т-р 100—220, 220—300, 300—550, 550—600, 600—700°; они показывают также, что в черепке кристобалитный и тридимитные эффекты остаются приблизительно одинаковыми, в то время как в глазури они с увеличением толщины помола возрастают. При соответствии КР глазури и черепка достигаются лучшие значения прочности края тарелки, равные 5,2  $\text{кг/см}$ . Микроскоп с нагреванием Лейтца является удобным контрольным прибором, позволяющим в течение 3 час. получить кривые нагревания, расширения и плавления опытных конусов.

**С. Туманов 8983. Дефекты эмалевых покрытий на металлах, их причины и устранение. Части I, II. Э к к е л (Delayed defects. Cause, effect and cure. Part I, II. E c k e l J. C.), Ceramic Ind., 1954, 63, № 5, 56—57; № 6, 61, 101—102 (англ.)**

Рассматриваются вскип и пятнистость покрытий от разложения нестойких окислов и карбидов в сталях. После обычной подготовки металлич. поверхности рекомендуется подвергать ее дегазации в атмосфере водорода, что предупреждает появление черных точек и устраняет посторонние отложения от чистки и травления поверхности.

**С. Туманов 8984. Нанесение фарфоровидной эмали электростатическим распылением. С м а р т (Applying porcelain enamel with electrostatic spray. S m a r t W. L.), Ceramic Age, 1956, 67, № 3, 12—13 (англ.)**

Эмалевый шликер диафрагмовым насосом подается в центр 50 см диска. Центробежной силой эмаль отбрасывается на края диска, с которых под влиянием электростатич. поля распыливается и оседает на электрически заряженном товаре. Товар движется по конвейеру вокруг диска, делая спиральную петлю. Таких дисков вдоль конвейера 4 и, следовательно, 4 спиральные петли делает и товар вокруг распыливающих эмаль дисков, в результате чего получается равномерное со всех сторон осаждение эмали на изделиях. Применяемое для создания электростатич. поля напряжение составляет 90 000 в.

**С. Туманов 8985. Исследования в производственных условиях причины образования «рыбьей чешуи» на тяжелой кухонной посуде. Мессмер (Betriebliche Beobachtungen über das Auftreten von Fischschuppen bei schwerem Kochgeschirr und ihre möglichen Ursachen. Messmer Ernst), Glas-Email-Keramo-Technik, 1956, 7, № 3, 82—84; № 4, 122—126 (нем.; рез. англ., франц.)**

Дефект «рыбья чешуя» на эмалированной кухонной посуде, особенно на крупных горшках, появляется только на внешней поверхности изделий (в полосе 20 мм от края). По внешнему виду «рыбья чешуя» разбита на 4 группы: а, б, с и d. К группе а относятся «рыбья чешуя», появляющаяся на грунте (этот вид появляется очень редко); к группе б — с чешуйками больших размеров ~ 5 мм, достигающая грунтовой эмали, а в отдельных случаях металла (встречается редко); к группе с — с размерами чешуи 3 мм, появляющаяся на глубине только в пределах покровного слоя (является наиболее распространенной, и иногда в отдельных участках поверхности собирается целыми гнездами); к группе d — с величиной отдельных чешуек (в виде кристалликов) 0,6 мм (появляется большей частью при однократном покрытии черной эмалью). Отмечается, что «рыбья чешуя» главным образом встречается в эмалях с малым содержанием В и закрепительных окислов. Большое значение имеет выделение Н из стальных листов — основного материала тяжелой кухонной посуды. Предварительным прокаливанием и применением Ti-легированных сталей возникновение дефекта можно устранить.

**С. Туманов 8986. Применение в керамике печати через сетку.**



**Рейган** (Ceramic applications of screen process printing. Ragan R. C.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, 35, № 2, 61—65 (англ.)

Печатание через сетку одинаково легко осуществляется как по глазурированной, так и по шероховатой пористой поверхности. Частота сетки в зависимости от рисунка и материала может колебаться в пределах 60—325 меш. Сетка может быть шелковой, волосистой, пластмассовой, металлич. (бронзовой, из нержавеющей стали). Трафареты изготавливаются различными способами, также из различных органич. материалов, способных давать прочные гибкие пленки. Печатание товара производится или непосредственно, или через декалькоманию. В последнем случае хорошо затертые краски предварительно печатаются через сетку на обыкновенную бумагу «симплекс» (сдвинутая декаль) или двуслойную «дулекс». Помимо широкого применения для нанесения всевозможных рисунков с целью украшения керамич. изделий печатание через сетку находит применение в спец. керамике для получения контуров, схем, конденсаторов, сопротивлений, индукторов и пр. **С. Туманов**

**8987 П.** Способ получения войлока из высококремнеземистого волокна. **Паркер** (Method of forming felted silica fibers. Parker Leon) [The H. I. Thompson Fiber Glass Co.]. Пат. США 2730475, 10.01.56

Путем выщелачивания стеклянного волокна можно удалить из него некремнеземные окислы и получить волокно с высоким содержанием  $\text{SiO}_2$ ; в зависимости от состава исходного стекла некремнеземные окислы выщелачиваются чистой водой или к-тами; волокно из боросиликатного стекла, содержащего  $< 70\% \text{SiO}_2$ , можно выщелачивать без предварительной термич. обработки. Наиболее пригодны для выщелачивания стекла, содержащие (в %):  $\text{SiO}_2 \leq 56$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 22$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3 \geq 5$  и окислов металлов II группы ( $\text{CaO}$  или  $\text{MgO}$ ).  $\leq 22\%$ . Выщелоченное волокно содержит  $\sim 8$ — $11\%$  гидратационной воды, которая может быть удалена при  $533^\circ$  (предпочтительнее при  $760$ — $870^\circ$ ), после чего кол-во  $\text{SiO}_2$  в волокне составляет  $90$ — $99,9\%$ . Обычно из стеклянного волокна получают ватку, которая после ее пропитки смолой подвергается выщелачиванию; этот процесс вызывает необходимость в применении длинного волокна, а наличие смолы затрудняет его выщелачивание. Предлагаются более простой, быстрый и экономичный способ получения кремнеземистого волокна, отличающийся тем, что в качестве исходного материала применяется короткое стекловолокно длиной  $6$ — $51$  мм, обрабатываемое выщелачивающим р-ром; затем полученная пульпа высушивается, дегидратируется, после чего из нее получается ватка, идущая для изготовления различных теплоизоляционных изделий, в виде матов, пластин, скорлуп и т. п. Приведена схема получения войлока из высококремнеземистого волокна, включающая процессы загрузки волокна, его резки, выщелачивания, промывки, образования пульпы, изготовления ватки, ее сушки, обжига и намотки в рулоны. **С. Иофе**

**8988 П.** Извлечение алмазов обогащением. **Джарвис** (Diamond recovery by milling. Jarvis T. H.). Англ. пат. 731138, 1.05.55

Содержащие алмаз материалы измельчаются до состояния пластичного шлама, осадок промывается, и частицы, содержащие Fe, отделяются магнитной сепарацией; затем осадок обрабатывается в тяжелых жидкостях для извлечения алмазов. Железосодержащие частицы могут быть также отделены после просушки содержащего их материала путем смешивания с С и нагревания до  $600^\circ$ . **И. Михайлова**

**8989 П.** Метод изготовления изделий из керамики

с проводящим покрытием из голубой двуокиси титана. **Кларк** (Method of providing a ceramic base with a coating of blue titania and article produced thereby. Clark Colin H. W.) [Steatite and Porcelain Products Ltd.]. Пат. США 2715593, 16.08.55  
Электrokerамический цоколь имеет проводящее покрытие по крайней мере на части его поверхности. Полезная проводящая часть покрытия состоит из голубой  $\text{TiO}_2$ . Проводящая часть защищена от окисления непроницаемым глазурным покрытием, образующимся при т-ре, около которой  $\text{TiO}_2$  переходит в свою проводящую форму — голубую  $\text{TiO}_2$ . **М. Степанова**

См также: Физ.-химия расплавов 7394. Вискозиметр 8682. Натрийполифосфатные стекла, хроматографическое изучение 7771. Серебрянофосфатные стекла, применение для дозиметрии 8702. Техн. безопасн. 10731.

### Керамика

Редакторы **П. П. Будников, С. В. Глебов, С. И. Горелкина, В. В. Клыкова**

**8990.** О влиянии состава полевого шпата на некоторые свойства высоковольтного фарфора. **Барашенков Г. И.**, Тр. Гос. исслед. электрокерам. ин-та, 1956, № 1, 45—63

Приведены результаты исследования зависимости диэлектрич. характеристик высоковольтного фарфора при нормальной и при повышенных т-рах от состава вводимых в фарфоровые массы полевошпатовых материалов, от соотношения в последних окислов Na, K и Ca. Изучалось влияние состава полевого шпата на пористость, микроструктуру, термостойкость, электрич. и механич. прочность фарфора при различных т-рах обжига. Был принят следующий исходный состав фарфоровой массы (в %): глуховецкого каолина 31, часов-ярской глины 18,0, либерецкого кварцевого песка 23, чушинского калиевого полевого шпата 28. Установлено, что электрич. характеристики фарфора определяются составом применяемых полевошпатовых материалов. Так, замена микроклина альбитом вызывает увеличение угла потерь при уменьшении отношения  $\text{K}_2\text{O}$  к  $\text{Na}_2\text{O}$ . Наименьшая величина  $\text{tg } \delta$  соответствует фарфору на микроклине (0,024), а наибольшая — фарфору на альбите (0,27). Наибольшее возрастание  $\text{tg } \delta$  с т-рой отмечается у фарфора на альбите. Частичная замена смеси окислов K и Na окислами Ca путем введения в шихтовой состав плагиоклаза вызывает уменьшение  $\text{tg } \delta$  фарфора и повышение т-ры его образования. Приводятся температурные зависимости  $\text{tg } \delta$ , уд. объемного сопротивления, пробивной напряженности электрич. поля при  $50$  гц — фарфоровых материалов с различным соотношением щел. и щел.-зем. окислов. Существенной зависимости механич. прочности фарфора от состава полевого шпата не отмечается. При введении в состав фарфора плагиоклаза снижается т-ра обжига с  $1280$  до  $1250^\circ$ , а  $\sigma_{\text{изг.}}$  возрастает с  $880$ — $940$  до  $1020$ — $1100$  кг/см<sup>2</sup>. **Г. Масленникова**

**8991.** Влияние структуры фарфоровой массы и числа оборотов механического круга на кривизну изделий, изготовленных вытачиванием. **Бурнанек** (Vliv vakuové struktury v porcelánové hmotě a počtu obrátek mechanického kruhu na křivost vytvářeného výrobku točením. Buriánek Miloslav), Sklářa keramik, 1956, 6, № 4, 84—85 (чеш.)

Указывается на возможность устранения в фарфоровой массе структуры удлиненным выходным отверстием пресса и соответствующим подбором числа оборотов механич. круга (K), на котором формируется изделие. Для устранения кривизны изделий предлагается при менять равномерное давление при разглаживании губ-

кой пластов в процессе формования изделий. При обычном числе оборотов К (220 об/мин.) можно получить бездефектные тарелки диам. 24 см при продолжительности спирального разглаживания 1,6 сек. с шагом спирали 6—7 мм. Давление в этом случае распределено равномерно, и кривизна изделий уменьшается. Увеличение производительности К связано с ускорением процесса спирального разглаживания пласта к форме (с 1,6 до 0,9 сек.). При одном и том же кол-ве оборотов К с ускорением разглаживания пласта увеличивается шаг спирали, что отрицательно влияет на степень равномерности применяемого давления и усугубляет кривизну изделий. Приведена диаграмма необходимого кол-ва оборотов К в зависимости от диаметра изделия и окружной скорости. Сконструировано несложное приспособление, с помощью которого можно в течение нескольких минут изменять кол-во оборотов К в зависимости от диаметра тарелок. Д. Шапиро

8992. Материалы, применяемые в радио и электронной технике. Керамика.— (Materials used in radio and electronic engineering. A survey by the technical committee of the institution. Ceramics.—), J. Brit. Instn Radio Engrs, 1955, 15, № 10, 506—517 (англ.)

Дается краткое описание способов приготовления и сравнительная характеристика технич. свойств изоляционного фарфора, стеатита, форстерита, кордиерита, рутила, титаната магния, титаната бария, глинозема, пиррофилита и циркона, а для некоторых материалов (титанат магния, форстерит, рутил, стеатит и, для сравнения, кварц) приводятся значения  $\lg \delta$  при различных частотах, а также классификация керамики. Изоляционных материалов, предложенная Британским ин-том радиотехников. Перечисляются фактич. и перспективные области применения указанных материалов. Библ. 111 назв. А. Борисенко

8993. Замечания о температурной зависимости удельного сопротивления керамики на основе окиси марганца и окиси никеля. Сю и е (Remarques sur la variation de la résistivité en fonction de la température des céramiques à base d'oxydes de manganèse et de nickel. Suchet J.), J. phys. et radium, 1955, 16, № 5, 417—422 (франц.)

В области комнатных т-р изучалась температурная зависимость уд. сопротивления керамики, полученной сплавлением при 1150—1350° размолотой смеси из 20% NiO и 80% MnO<sub>2</sub>. Наблюдались отклонения от зависимости, установленной Вильсоном для полупроводников. Аномалия наблюдалась только в случае наличия в составе керамики NiO, обладающего, вследствие поглощения избытка кислорода при высоких т-рах, свойствами полупроводника р-типа. Аномалия сильно зависит от условий сплавления и объясняется образованием при охлаждении на массивном штабике или на отдельных зернах наружного слоя с пониженным сопротивлением, обусловленного химсорбцией кислорода. При старении (прогреве до 250° в течение 200 час.) разница в сопротивлении внутренней части и наружного слоя уменьшается и уд. сопротивление растет. Е. Соколова

8994. Керамический материал для постоянных магнитов-маниперм. Реппин (Maniperm, ein oxydkeramischer Dauermagnetwerkstoff. Rerppe H.), Technik, 1956, Messeheft № 3, 184—185 (нем.)

Маниперм — новый материал, обладающий свойствами постоянного магнита, получается путем термообработки смеси Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и BaO, взятых в требуемом соотношении. Такой керамич. постоянный магнит обладает чрезвычайно высокой коэрцитивной силой, малым остаточным магнетизмом и высокой магнитной энергией на единицу веса материала. Потери на вихревые токи в маниперме практически отсутствуют, так как уд. электрич. сопротивление в нем

весьма велико. Это позволяет применять маниперм в ВЧ-установках. Наибольшее применение постоянные магниты из маниперма нашли в радиоприемных устройствах, малогабаритных двигателях, генераторах и пр.

А. Борисенко

8995. Новое в керамической практике. Рай (Tilts in practical potting. Ray Shri S.), Indian Ceram., 1956, 3, № 1, 67—68 (англ.)

При помолке керамики материалов в шаровых мельницах необходимо правильно выбрать: скорость вращения, размеры и кол-во мелющих тел, соотношение загружаемого материала и мелющих тел, соотношение воды и кол-ва загружаемого материала, продолжительность измельчения и порядок при помолке смеси. Скорость мокрого измельчения определяется по ф-ле  $N = 43 \sqrt{1/D}$ , где  $D$  — диаметр шара; а сухого измельчения —  $N = 62 \sqrt{1/D}$ . Размеры шаров должны быть различными (указывается оптимальное соотношение). Заполнение мельницы водой, шарами и материалом не должно превышать 7/8 ее объема. Г. Масленникова

8996. Ускорение помола оттопачивающих материалов в шаровых мельницах. Романов П. Р. (Skrócenie cyklu przemialu materiałow schudzających w młynach kłowych. Romanow P. R.), Szkło i ceram., 1956, 7, № 7-8, 223—224 (польск.)

8997. Изучение сушки керамических суспензий в распыленном состоянии и сухое прессование керамики. II, III, IV. Скорость истечения глиняного шликера со сферическими частицами. V. Процесс уплотнения керамического порошка и химико-физические свойства сырья. VI. О распределении плотности и движении порошка в сырых массах. VII. Влияние использованного давления на распределение плотности сырых масс. Кавасима, Мурата (陶磁器泥漿の噴霧乾燥處理と粉體成形に関する研究. 第2〜4報. 球狀微粉體の流動速度. 第5報. 粉體の充填過程と成形體の物理化學的性質. 第6報. 成形體内部の粉體移動と硬度分布との關係. 第7報. 成形體内部の硬度分布におよぼす成形壓の影響. 河嶋千尋, 村田順弘), 窯業協會誌, Ege kekayisi, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, 62, № 691, 4—9; № 694, 237—242; 1955, 63, № 706, 88—91; 91—96; № 707, 133—137; 138—141 (япон.; рез. англ.)

II. Методом математич. статистики было изучено влияние формы вращающегося диска распылителя, концентрации и вязкости суспензии на распределение частиц сухого в-ва при сушке суспензий в распыленном состоянии. Наибольшее влияние на распыление суспензий оказывает форма вращающегося диска; конц-ия и вязкость суспензий сравнительно мало влияют на отклонение частиц от нормального распределения по объему камеры.

III. Рассмотрены вопросы отклонения частиц от нормального распределения в зависимости от размеров сопла распылителя, скорости вращения последнего и от конц-ии суспензий: глины, электрофарфора, серпича, диатомита и талька при т-рах сушки в пределах 130—150°. С. Глебов

IV. Изучались явления свободного истечения шликера из глины со сферич. формой частиц, величиной 48—88 м. В результате установлено выражение зависимости размера частиц  $d_p$ , диаметра выпускного отверстия  $d_0$  и скорости истечения  $V_e: V_e = K d^2 (d_p - d_0)$ , где  $K$  — постоянная, определяемая физ. свойствами частиц,  $d_0$  — диаметр наименьшей частицы, необходимой для свободного истечения. Для неправильной формы частиц и смешанных порошков вышеприведенная зависимость примерно удовлетворительна. Однако, если диаметр выпускного отверстия увеличивается, скорость имеет тенденцию становиться нестабильной.

V. Изучалось явление уплотнения керамич. глиняного порошка при статич. давлении, влияние прилагаемого

давления на плотность и проницаемость в отдельных слоях сырца. Для начальной стадии процесса было установлено следующее выражение:  $P = C(W - 1 - W_0^{-1})^2$ , где  $P$  — прилагаемое давление,  $\delta$  — сдвиг,  $W$  — навеска порошка,  $C$  и  $W_0$  — постоянные, определяемые свойствами порошка. Было установлено увеличение сдвига порошка, наблюдаемое в конце начальной стадии уплотнения, происходящее вследствие полного разрушения «мостовой структуры» в уплотняющемся материале. Ф-лы Смита и Киффера для металлич. порошка не подтверждены экспериментально при прессовании керамич. глиняных порошков. А. Орловская

**VI.** Исследован процесс прессования керамич. масс из порошков с частицами сферич. или неправильной формы. Изучалось изменение внутреннего состояния запрессованных из керамич. масс образцов в форме цилиндра в отношении распределения плотности и перемещения частиц порошка. Движение частиц порошка в процессе прессования исследовалось путем фотографирования отдельных слоев запрессованной керамич. массы. Установлено, что в результате прессования, поверхности, ограничивающие эти слои, принимают параболич. форму, причем кривизна параболы увеличивается с возрастанием прилагаемого давления и силы трения между стенками прессформы и прессуемой керамич. массой. Распределение плотности в спрессованной массе определялось путем сверления массы в различных точках поверхности. Приведено у-ние для выражения плотности в данной точке поверхности. Установлено существование плоскостей в цилиндрич. образце с одинаковыми плотностями. Было отмечено, что большинство дефектов в спрессованной керамич. массе напр. расслаивание, возникает вдоль плоскости с одинаковыми плотностями. С. Горелкина

**VII.** Изучалось влияние давления на плотность образца. Плотность измерялась в различных участках; в плотности приложения давления (сверху) и в нижней плоскости соответственно в центре и у стенок образцов. Получена зависимость плотности от веса образца при давлении от 100 кг/см<sup>2</sup> и выше, а также при постоянном давлении и изменяющемся весе. Установлено, что при изменении веса засыпки порошка от 2,4 до 31,1 г и постоянном давлении 500 кг/см<sup>2</sup>, а также при постоянном весе засыпки и изменяющемся давлении от 106 до 947 кг/см<sup>2</sup> плотность образца в верхней плоскости уменьшается от краев к центру, а в нижней плоскости наоборот от центра образца к краям. Однако варьируя вес засыпки и давление (напр. вес засыпки 6 г и дав. 108—950 кг/см<sup>2</sup>) можно получить образцы, плотность в различных участках которых одинаковая. В. Клыкова

Часть I см. Егё кёкайси, J. Ceram Assoc. Japan, 1953, 61, № 690, 605.

Г. Масленикова

**8998.** Вопросы обжига в керамической промышленности. Джерман (Trends in firing in the ceramic industries. German (W. L.), Ceramics, 1953, 5, № 57, 400—404, 406—407 (англ.))

Обжиг керамических изделий в туннельных печах.

И. Михайлова

**8999.** Электрические элементы и их применение в печах периодического действия. Литерленд (Electrical elements, with some application to intermittent kilns. Litherland T. E.), Ceramics, 1954, 5, № 60, 559—563 (англ.)

Перечисляются несколько теплостойких сплавов, изготавливаемых в Швеции, Германии и Англии, с указанием их рабочей т-ры, срока службы и области применения (для обжига эмали, глазури, гончарного товара, фарфора). Указываются факторы, определяющие

выбор диаметра нагревателя. Для правильно сконструированной спирали поверхностная нагрузка должна быть 1—1,5 ат/см<sup>2</sup> при т-ре в печи 1000—1300°. Причиной выхода из строя нагревательного элемента, по мнению автора, является не короткое замыкание его витков, а превышение допустимой т-ры. Т-ра элемента должна быть примерно равной т-ре печи. Выводы от нагревательного элемента следует делать из более толстого провода, чем рабочая спираль: обычно он в три раза толще последнего и изготавливается из прутка. Автор предлагает способы приварки вывода к рабочей спирали и нанесения пленки окислов на поверхность стержня из Cr-Al-Fe сплава. Максимально допустимое напряжение стержня 9,3 в/см<sup>2</sup> при т-ре в печи 1000°. В случае прямого (без трансформатора) подключения элемента к питающей сети необходимо следить за тем, чтобы разность напряжений в спиралях, уложенных в соседних канавках из огнеупора, была по возможности низкой. Благодаря нанесению огнеупорной обмазки на горячую поверхность нагревательного элемента удастся значительно улучшить его огнестойкость и довести рабочую т-ру до 1500°. Р. Роговцев

**9000.** Некоторые изменения в конструкциях печи (Quelques nouveautés en matière de fours. C. V.), Ind. céram., 1955, № 460, 20—21 (франц.)

Описывается эксперим. получение чистого форстера в кол-ве 10 кг на полупромышленной «солнечной» печи. Мощность этой печи, построенной в Мон-Луи (Восточные Пиренеи), 75 кет. Печь состоит из плоского зеркала — ориентатора, способного вращаться в 2 плоскостях, площадью 125 м<sup>2</sup>, который направляет горизонтальный пучок солнечных лучей на параболич. зеркало, состоящее из множества изогнутых под давлением оправы зеркал, общей площадью 90 м<sup>2</sup>. Движение ориентатора автоматически следует за ходом солнца. В печи достигается 1900—3000° (расчетная т-ра 3400°, получено 2800°). В ней же получено чистое Fe (60 кг/час). Далее описывается другая «солнечная» печь (в Аджире) мощностью 50 кет с отражателем 50 м<sup>2</sup>. Приводятся данные об электрич. печах: туннельной с металлич. нагревателями для обжига керамики (т-ра 1200°), представляющей собой блок из 16 коридоров с противоточным движением вагонеток, мощностью 62 кет (США) и кольцевой с вращающимся подом (диаметром наружным 48 м, диаметром внутренним 30 м), общая потребляемая мощность 1080 кет (США).

М. Степаненко

**9001.** О прогрессе в керамической промышленности. Сикорский, Ваховяк (O postęp w przemyśle ceramicznym. Sikorski Wacław, Wachowiak Tadeusz), Mater. budowl., 1956, 11, № 8, 225—227 (польск.)

Рассмотрены способы повышения производительности кирпичных и черепичных з-дов ПНР до 5—6 млрд. шт. (в пересчете на кирпич) без больших капиталовложений, а именно: а) модернизация естественных сушил при помощи переносных вентиляторов и использования отходящего тепла печей; это может удлинить произ-во на сезонных кирпичных з-дах с 7 до 9 месяцев и повысить сьем сырья с 1 м<sup>2</sup> площади сушил с 1—1,3 до 4—5 тыс. шт.; б) переход на произ-во пустотелого кирпича, вместо цельного; в настоящее время в ПНР изготавливается 75% цельного кирпича, тогда как, напр., в Италии, Франции и ФРГ всего 10—15%; в) переход на произ-во тонкой марсельской черепицы вместо плоской, а также ангобирование черепицы силиконом, что обеспечивает снижение веса черепичного покрытия в 3 раза и стойкость кровли в течение 25—50 лет. С. Глебов

**9002.** Технология строительных материалов и неорганических веществ. Молдван (Az építőanyagipari és a szerves kémiai technológiai tudomá-



nyterületek kapcsolatai. Moldvai Rezsoné), Épitőanyag, 1955, 7, № 11, 423—427 (венг.)

О связи н.-и. работ, научных организаций (академий, вузов и н.-и. ин-тов) с промышленностью и современных задачах научных исследований в Венгрии. Д. Пюшпек

9003. Шахтные отвалы — источники ценного строительного сырья. Губала (Haldy węglowe rezerwuarem cennych surowców budowlanych. Gubala Eugeniusz), Mater. budowl., 1956, 11, № 2, 47—48 (польск.)

Дискуссионная статья. Пластичные и полупластичные карбоновые глины, плавящиеся при 1610—1690°, а также карбоновые сланцы, могут служить превосходным керамич. сырьем для произ-ва строительных материалов высокого класса, шамотных изделий, кирпича 1 класса, облицовочных плит. Е. Стефановский

9004. Снижение веса строительной керамики. Альвизе (L'allégement des produits de terre cuite-Alviset L.), Terre cuite, 1954, № 29, 13—22 (франц.)

Опыты по получению легковесной керамики: 1) из глины Экс-ан-Прованс с введением выгорающих добавок (ВД) (бурый уголь, выжимки виноградных косточек), с добавкой бентонита для повышения пластичности массы или без него; 2) из бургундских глин с дубовыми опилками с добавкой бентонита или без него. Глина Прованс содержала 16% CaO и имела т-ру обжига ~900°, бургундская глина почти не содержала CaO, т-ра обжига ~1000°. Бурый уголь (0,25—1 мм) вводили в шихту в кол-ве 10—45 вес. ч. (сверх 100 вес. ч. глины), обжиг производили в электрич. печи при 900° или в кольцевой при 900—950° в течение ~100 час. Пористость готовых изделий была от 16,7% без ВД до 37,5% при 45 вес. ч ВД; об. вес был соответственно 1,72 и 1,10 г/см³. Несмотря на медленный подъем т-ры (50° в час) и выдержку в течение 4 час., в пазоме был замечен невыгоревший бурый уголь. Выжимки виноградных косточек размером 0,25—2 мм вводили в массу в кол-ве до 25 вес. ч. сверх 100 вес. ч. глины. После добавки в массу 1—3 вес. ч. бентонита марки «Clarsol FB 2» удалось увеличить кол-во выжимок с 25 до 50 вес. ч., влажность массы значительно возросла (с 30 до 45%). Об. вес легковесного кирпича снизился с 1,15 до 0,96 г/см³, пористость увеличилась до 51%. К бургундской глине добавляли дубовые опилки, просеянные через сито 1 мм, в кол-ве до 25 вес. ч. (сверх 100) без добавки бентонита и до 35 вес. ч. при добавке бентонита (1—3 вес. ч.), влажность массы составляла 54—56%; добавка бентонита в этом случае не улучшила условий формования. При 35 вес. ч. опилок об. вес изделий был равен 1,07—1,03 г/см³. Опыты с опилками, налитанными водой в течение 48 час., привели к дальнейшему снижению об. веса керамики. Для полного выгорания ВД необходимо, чтобы глины были относительно крупнозернистыми. Наиболее перспективными ВД являются дубовые древесные опилки, так как сосновые и еловые ведут к получению на ленточном прессе слоистой структуры массы. Массы с ВД можно применять как для плотной, так и пустотелой керамики. В. Злочевский

9005. Быстрый метод определения морозостойкости камней и керамических изделий. Пфайер (Schnellverfahren zur Ermittlung der Frostbeständigkeit von Gesteinen und keramischen Erzeugnissen. Pfeifer Heinrich), Strasse und Autobahn, 1956, 7, № 6, 203—206 (нем.)

Существующие стандартные методы определения морозостойкости требуют много времени и часто дают результаты, не подтверждающиеся на практике. Новая методика дает возможность определять морозостойкость через 7 час. и до 3 дней. Образцы выдерживаются в течение 3 час. в ледяной воде в эксикаторе под глубоким вакуумом, затем быстро погружаются в раствор NaCl, охлажд. до — 21°; при недостаточной морозо-

стойкости образцы растрескиваются или разрушаются через 2 часа. Образцы, выдержавшие испытания, выдерживаются еще 3 дня в рассоле для большей уверенности.

А. Говоров

9006. Косвенная оценка морозостойкости строительных материалов. Будников П., Блох Г., Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 3, 32—34

На основе анализа литературных данных и эксперим. материала делается попытка установить зависимость между данными прямой и косвенной оценок морозостойкости. Отмечается, что для успешного решения поставленной задачи необходимо учитывать следующие основные факторы: методику определения коэфф. морозостойкости (КМ); дополнительное водопоглощение в процессе замораживания и оттаивания; миграцию влаги при замораживании; выдавливание части замерзающей влаги на поверхность материала; неполноту льдообразования в процессе замораживания. Показано, что четкая зависимость между величиной КМ и морозостойкостью изделий, определенной прямым путем, может иметь место лишь в том случае, когда у сравниваемых образцов совпадают свойства по отношению к соответствующим основным факторам. Поэтому для различных керамич. материалов должны быть экспериментально найдены крит. значения КМ.

Г. Матвеев

9007. Вспучивание глины: лабораторное получение наполнителя и готовых изделий. Стейдэм (Clay sintering: laboratory production of aggregates and finished products. Stedham M. E. C.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1956, 55, № 2, 113—139 (англ.) См. РЖХим, 1956, 69230.

9008. Отложение растворимых солей на керамических изделиях. Паск (Soluble salt deposits on clay wares. Pask Joseph A.), Calif. J. Mines and Geol., 1956, 52, № 2, 155—165 (англ.)

Отложения растворимых солей на поверхности изделий классифицируются как по условиям образования, так и по источникам происхождения. Основное внимание уделено выцветам, образующимся при испарении влаги за счет отложения на поверхности растворимых солей, содержащихся в исходной глине. Дана характеристика возможных растворимых солей. Указаны способы предотвращения выцветов или их удаления с поверхностей: добавление соединений Ba, SiO₂, NH₄Cl, повышение т-ры обжига, перевод слабо растворимых солей в хорошо растворимые с тем, чтобы они могли выделиться на поверхности при сушке, контроль и регулировка атмосферы сушил и печей, наблюдение за качеством строительных р-ров, рациональная конструкция зданий. Библ. 148 назв. М. Каранетянц

9009. Солевые выцветы и выветривание зданий. Шольц (Mauerausblühungen und -auswitterungen. Scholz W.), Ziegelindustrie, 1956, 9, № 4, 125—128 (нем.)

Рассматриваются причины появления и методы предотвращения солевых выцветов на стенах зданий. Появление выцветов объясняется проникновением в кладку растворимых солей: карбонатов, сульфатов, хлоридов, нитратов и др., которые при испарении влаги осаждаются на поверхности зданий. Приводятся следующие источники этих солей: применяемые известковые и цементные р-ры, кирпич из нитратсодержащих глин, морская, дождевая и грунтовая вода, навозные жижи, отходящие газы хим. з-дов и др. К наиболее опасным относятся выцветы солей, обладающих гигроскопич. свойствами, которые пз-за периодически повторяющихся растворения и кристаллизации приводят к разрушению кладки. Для предотвращения выцветов рекомендуется смачивать кирпич перед кладкой, для исключения возможности поглощения растворимых со-

лей, избегать применения слишком жестких известковых р-ров (содержащих  $\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$ ), не применять внутреннюю штукатурку с добавкой гипса для недостаточно теплоизолированных зданий, препятствовать доступу азотсодержащих соединений путем уплотнения канализационных труб, а также использовать водонепроницаемые слои из битума или асфальтовой мастики при 180—200°, наносимые для лучшего сцепления с кладкой на подслои из битуминозных р-ров или эмульсий. Для удаления выцветов рекомендуется сухая очистка, а в ряде случаев (при высаливании карбонатов) дополнительная обработка разб.  $\text{HCl}$ -к-той.

П. Беренштейн

**9010. Сравнительное изучение печей — кольцевых и зиг-заг.** Rasse (Etude comparative des fours zig-zag et des fours à galeries parallèles. Rasse M.), Terre cuite, 1954, № 28, 20—35 (франц.)

На основании статистич. материала по работам 120 печных установок приводится сравнительный анализ печей кольцевых и зиг-заг в отношении капиталоуложений, ведения процесса обжига и эксплуатации, а также использования ими тепла (к. п. д.). Стоимость постройки печи зиг-заг дороже кольцевой на 13%. Вместе с тем эксплуатация печей зиг-заг требует более высокой квалификации обслуживающего персонала и спец. приемов садки товара для обеспечения равномерного обжига. Кроме того, эти печи нуждаются в большой тяге (более мощный вентилятор) и характеризуются менее равномерным распределением т-р по объему садки по сравнению с кольцевыми печами. При этом расход электроэнергии для вентиляторов зиг-заг печей достигает 2,5 кВт-ч на 1 т обожженного товара, а у кольцевых — только 1,5 кВт-ч. По расходу топлива печи зиг-заг являются более экономными и потребляют в среднем 48 кг условного топлива на 1000 шт. кирпича против 60 кг условного топлива, затрачиваемого на кольцевых печах. В целом к. п. д. печей зиг-заг выше за счет меньших потерь тепла наружу и с отходящими газами, особенно при искусств. тяге. М. Степаненко

**9011. Производство кирпича и черепицы в Бельгии и Голландии.** Диксон (Brick and tile manufacture in Belgium and Holland: a story of the tour. Dixon D.), Claycraft, 1956, 29, № 10, 590—603 (англ.)

Отчет о поездке по кирпичным и черепичным з-дам Бельгии и Голландии. М. Каранетянц

**9012. Керамзитовый гравий из глины Азербайджана.** Гольденфарб А. И., Сб. тр. Азерб. н.-и. ин-т строит. материалов и сооружений, 1956, № 5, 82—97 (рез. азерб.)

Для произ-ва керамзита пригодны бентонитовые глины ряда месторождений Азербайджана. Е. Штейн

**9013. Керамзит из отходов кирпичного производства.** Палкин Н., Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 4, 22—23

Из отходов сырья кирпичного з-да был получен керамзит в кусках об. весом 200—1000 кг/м<sup>3</sup>,  $R_{сж}$  20—60 кг/см<sup>2</sup> (образцы 7х7х7 см). Обжиг производили при 1220—1240° с выдержкой в течение 25 мин. Высота насадки составляла 700—750 мм. И. Смирнова

**9014. Новая масса для производства каменного товара, спекающаяся при 1200°.** Гусев (Новая каменная масса, изпичаща се при 1200 градуса. Гусев Константин Н.), Лека промишленост, 1956, 5, № 2, 18—20 (болг.)

Предлагается новый рецепт массы для плиток полов (в %): Плевенская белая глина 50, кварцевый песок 24, натриевый полевой шпат 22, доломит 4. Эта масса спекается при 1200°. Качество плиток полностью удовлетворяет требованиям стандарта. Данная масса может применяться так же и для произ-ва кислотоупорных изделий. В. Рыжиков

**9015. Пенотуф.** Манвелян М., Погосян Р., Тер-Каранетян С., Строит. материалы, изделия и конструкции, 1955, № 5, 34

Новый строительный материал — пенотуф — получен нагреванием до 1200° с 2-часовой выдержкой анииского туфа, просеянного через сито 2500 отс/см<sup>2</sup>. Добавление 20% анииской глины увеличивает температурный интервал вспучивания и дает тем самым более равномерное распределение пор. Одновременно повышается стойкость к минер. к-там. Приведены хим. состав сырья и сравнительная характеристика пеностекла, пензы и пенотуфа; об. вес последнего 0,55—0,85 г/см<sup>3</sup>, предел прочности при сжатии 25—40 кг/см<sup>2</sup> и водопоглощение 4—5%.

М. Каранетянц

**9016. Тепловая и звуковая изоляция.** Эрделен (Wärmedämmung und Schalldämmung. Erdelen H. a. n.), Ziegelindustrie, 1956, 9, № 7, 228—229 (нем.)

Дано определение величин, которые требуются для характеристики тепло- и звукоизоляционных свойств строительных материалов.

П. Беренштейн

**9017. Современные сушильные сооружения в кирпичной промышленности.** Хомайр (Moderne Trockenanlagen in der Ziegelindustrie. Homayr J.), Ziegelindustrie, 1956, 9, № 8, 262—268 (нем.)

О применении камерных, конвейерных и туннельных сушилок, возможности их механизации и автоматизации и экономичности.

Т. Риховская

**9018. К вопросу о методике определения прочности при изгибе керамических материалов.** Полубояринов Д. Н., Волосевич Г. Н., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, № 21, 80—85

На корундовых образцах диам. (d) 7,8 мм и длиной 100 мм определялась прочность на изгиб при расстоянии между опорами  $l = 90; 40; 25; 18$  мм. Установлено, что абс. значение предела прочности при изгибе тем выше, чем меньше расстояние между опорами. При расстоянии между опорами 90, 40, 25 мм различие несущественно; при расстоянии между опорами 18 мм различие увеличивается до 30%, что объясняется незначительным отношением  $l : d$ , благодаря чему имеет место не чистый изгиб, а частичный срез.

П. Беренштейн

**9019. Деформация огнеупоров под нагрузкой при высоких температурах.** — (Prove di schiacciamento sotto carico ad alta temperatura.—), Ceramica, 1956, 11, № 7, 43—52 (итал.)

Организованная в 1953 г. Научно-технич. комиссия Европейской федерации фабрикантов огнеупорных изделий разработала проект международного стандарта (МС) на определение деформации (ОД) огнеупоров под нагрузкой при высоких т-рах. Подготовительная работа по сравнению существующих европейских стандартов на ОД была проведена в течение 3 лет в лабораториях 7 стран: Бельгии, Франции, ФРГ, Италии, Швеции, Швейцарии и Голландии. Здесь были проведены параллельные ОД для динаса, полукислых и двух видов шамотных огнеупоров (25—30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 42—44%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). В результате статистич. обработки ОД во всех странах Комиссия предлагает на утверждение очередного съезда Европейской федерации следующий проект МС на ОД: образцы — цилиндры диам. 34 или 50 мм, высота 50 мм; нагрузка 2 кг/см<sup>2</sup>; скорость подъема т-ры 4 или 8° в мин.; во время подъема т-ры должны регистрироваться т-ры сжатия образца на 0,5, 1,0, 5,0 и 10% длины. Предложена также унификация печей для ОД: атмосфера окислительная; диаметр нагревательной трубы 90—120 мм; длина зоны нагрева 100 мм; колебания распределения т-ры по образцу  $\leq 20^\circ$ ; масштаб увеличения при регистрации деформации 10. Проект МС предлагается считать вре-

менным на три года, в течение которых Комиссия внесет в него уточнения. С. Глебов

9020. Влияние зернового состава на объемный вес и прочностные характеристики образцов из двуокиси урана. Бердик, Паркер (Effect of particle size on bulk density and strength properties of uranium dioxide specimens. Burdick M. D., Parker H. S.), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, 39, № 5, 181—187 (англ.).

Плавная  $UO_2$  была размолота и фракционирована методом воздушной сепарации на зерна 0—5, 5—10, 10—15 и 15—20  $\mu$ . Образцы размером  $3,2 \times 6,4 \times 38$  мм прессовали гидростатич. методом при давл. 3140  $kg/cm^2$ , обжигали в атмосфере Ar или He при 2000° и полировали. Наиболее высокие показатели имели образцы, изготовленные из фракции 0—5  $\mu$ : об. в. 9,95—9,99  $g/cm^3$ ;  $\sigma_{из}$  при комнатной т-ре 8,4  $kg/mm^2$ , при 1000° 12,7  $kg/mm^2$ ; термич. расширение от 27 до 1260° 1,36%. С увеличением размеров зерен исходного сырья прочность и об. вес образцов уменьшаются. В процессе обжига происходит укрупнение кристаллов  $UO_2$ .

В. Злочевский

9021. Исследование термической стойкости некоторых спекшихся жаропрочных керамических материалов. Таквориян (Etude de la resistance au choc thermique de certains materiaux refractaires frites. Application a l'alumine et au chromal. Tascorian S.), Bull. Soc. franc. ceram., 1955, № 29, 20—40 (франц.; рез. англ., нем.).

Проведено исследование термич. стойкости (ТС) конструктивных керамич. материалов:  $Al_2O_3$  и 3 марок «хромаль»: АВ 5, АВФ 5, АВ 7, представляющих комбинацию  $Al_2O_3$  + металлич. Сг. Для каждого образца, подвергнутого термич. удару (ТУ), существует зависимость между трещинообразованием и снижением  $\sigma_{из}$  после ТУ. Можно выразить ТС образца посредством отношения  $\sigma/\sigma_0$ , где  $\sigma_0 = \sigma_{из}$  до ТУ, а  $\sigma$  — после. Для материалов, обладающих высокой ТС,  $\sigma/\sigma_0 = f(\Delta T)$  выражается прямой линией, параллельной оси абсцисс. Для материалов термостойких кривая  $\sigma/\sigma_0$  постепенно загибается книзу, для малотермостойких — состоит из 3 участков: почти параллельного оси абсцисс с  $\sigma/\sigma_0 \leq 1$ ; наклонного с двумя точками перегиба и параллельного оси абсцисс с  $\sigma/\sigma_0 = 0$ . Установка для определения ТС состояла из 2 вертикально расположенных друг над другом печей с нихромовыми обмотками: верхней для нагревания образцов и нижней с тиглем для расплавленного Pb для охлаждения. Образцы  $5 \times 5 \times 60$  мм испытывали на изгиб до и после ТУ для определения  $\sigma_0$  и  $\sigma$ . Значения  $\sigma/\sigma_0$  дают относительную  $\sigma_{из}$  после ТУ. Испытания повторяли при различных значениях  $\Delta T$ . Полученные значения  $\sigma/\sigma_0$  для  $Al_2O_3$  колебались от 0,97 при  $\Delta T = 80^\circ$  до 0,02 при  $600^\circ$ , образуя точку перегиба кривой при  $\Delta T = 100^\circ$ . В интервале  $\Delta T 100—200^\circ$  прочность  $Al_2O_3$  резко падает. У «хромаль» АВ 5 значения  $\sigma/\sigma_0$  в пределах от 0,96 при  $\Delta T 120^\circ$ , до 0,37 при  $\Delta T 600^\circ$ , крит. порог расположен при  $\Delta T 135^\circ$ ; ТС АВ 5 выше, чем у  $Al_2O_3$ . «Хромаль» АВФ 5 отличается от АВ 5 размером зерен компонентов и более равномерным распределением фаз. Значения  $\sigma/\sigma_0$  у него в пределах 0,97 при  $\Delta T 160^\circ$  до 0,445 при  $600^\circ$ , резкого перегиба кривой нет; ТС характеризуется значением  $\Delta T 175^\circ$ . «Хромаль» АВ 7 имеет такой же зерновой состав, как АВ 5, но кол-во Сг в нем существенно увеличено, значения от 0,98 при  $\Delta T 175^\circ$  до 0,61 при  $600^\circ$ , крит. порог расположен при  $\Delta T 225^\circ$ , что свидетельствует об увеличении ТС с увеличением кол-ва Сг.

В. Злочевский

9022. Материалы для очень высоких температур. Стейниц (Materials for very high temperatures.

Steinitz R.), Powder Metallurgy Bull., 1956, 7, № 3-6, 155—158 (англ.).

Обзор свойств и возможности применения тугоплавких металлов, высокоогнеупорных окислов, боридов, карбидов, силицидов и керметов в машиностроении и реактивной технике при 1650—2000°.

В. Злочевский

9023. Специальные конструктивные керамические материалы для ракетостроения. Килмар, Ротен (Special ceramic materials of construction for rocketry. Killmar H. M., Wroten W. L.), Ceramic Ind., 1956, 66, № 5, 93—96 (англ.).

Рассмотрено применение SiC для устройства сопел и других деталей ракетных двигателей. Наиболее подходящим для этой цели явилось введение в SiC в виде связки  $Si_3N_4$  (I). Свойства уплотненного SiC, нитрида В (II) и борида Zr (III) также весьма высоки и дают надежду на возможность их использования в ракетной технике. Свойства изделий из SiC на связке из I, II и III соответственно: об. в. 1—2,6; 2,1; 5,2—5,4  $g/cm^3$ ;  $\sigma_{сж}$  в  $kg/cm^2$  1400, 2380—3150, нет данных, теплопроводность в ед. CGS при 1000°—0,039, 0,0295, нет данных. Наиболее освоенным в произ-ве и широко применяемым в ракетостроении является I, из которого изготавливают много сложных фасонных деталей размерами до  $750 \times 1250$  мм, как-то сопла, оболочки камер сгорания, насосы для перекачки расплавленных металлов, лопатки, валики и пр. Детали из II и III пока изготавливаются в опытно-порядке. Сообщаются свойства изделий из I:  $\sigma_{сж}$  210—245  $kg/cm^2$ , пористость 6—10%, уд. теплоемкость при 1000° 0,297  $kcal/kg$ ; модуль упругости при 700°  $1,12 \cdot 10^6$ ; при 1000°  $0,66 \cdot 10^6$   $kg/cm^2$ ; выдерживают до 1500° нагрузку 3,5  $kg/cm^2$  в течение 100 час; средний коэфф. термич. расширения от 25 до 1250°  $4,69 \cdot 10^{-6}$ ; отличная термостойкость, не окисляются в потоке газов.

А. Черепанов

9024. Некоторые исследования керамических и металлокерамических материалов для пластинок резцов. Рихтер, Каммерих (Einige Untersuchungen an keramischen und mischkeramischen Werkstoffen für Schneidplättchen. Richter Walter, Kammerich Gerhard), Silikattechnik, 1955, 6, № 12, 528—534 (нем.; рез. англ., рус.).

Обзор работ по вопросам применения керамич. и металлокерамич. материалов для изготовления режущего инструмента. Описываются результаты опытов, проведенных на фарфоровой ф-ке Нейхаус по разработке технологии изготовления корундовых режущих пластинок (с добавками 1%  $Fe_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ , или 0,5%  $MgF_2$ ) и металлокерамич. материалов из  $Al_2O_3$  + от 2 до 50% Сг и из  $Al_2O_3$  + от 2 до 50% Мо. Пластины имели размеры  $26 \times 12 \times 8$  мм. Их прессовали из тонкомолотого обожженного корунда (с добавками) на органич. связке и спекали при 1820°, причем стремились получить наиболее мелкую кристаллизацию корунда. Корундовые пластины с  $Cr_2O_3$  и  $MgF_2$ -добавками оказались пригодными для резания пластмасс, сплавов Mg и др. легких металлов, но мало стойкими при резании сталей. Металлокерамич. пластины спекали в печи сопротивления (в угольной трубе) при 1800—1850° или подвергали горячему прессованию при 1600° под давл. 150  $kg/cm^2$ . Наилучшие результаты при резании сталей дали пластины из корунда с добавкой до 20% Сг и спрессованные горячим способом из  $Al_2O_3$  с 10% Мо. Такие резцы выдерживали резание стали при скоростях до 250 м/мин в течение 40 мин. Содержание Сг в резцах  $\leq 20\%$ , содержание Мо 10%. Приведен ряд фотоснимков шлифов инструмента при увеличении 500 и 200 раз. Библ. 26 назв. С. Глебов

9025. Огнеупорные материалы для атомных реакторов. Ногутти (原子用耐火材料について. 野口



長次), 化学工業, Karaku kogē, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, 6, № 9, 800—804 (япон.)

Приведены схемы гетерогенного и гомогенного атомных реакторов. Огнеупорные материалы могут быть использованы для устройства замедлителей быстрых нейтронов (модераторов), для рефлекторов и для защиты обслуживающего персонала от излучения. Для модераторов используют графит, BeO и Be<sub>2</sub>C; для рефлекторов BeO, Be<sub>2</sub>C, Be<sub>3</sub>N, MgO, ZnO, SnO<sub>2</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnC, ZnN и некоторые другие в-ва; приведена огнеупорность этих в-в. В качестве защитных материалов рекомендуется применять бетоны на основе портландцемента с наполнителями из песка и гравия, BaSO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub> + FeCO<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub> + Colemanite, BaSO<sub>4</sub> + стекло на основе B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или на основе глиноземистого цемента с двумя последними наполнителями. С. Глебов

9026. Об испытании ваннх брусев. Раш (Über die Prüfung von Wannensteinen. Rasch Rudolf), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1955, 88, № 23, 513—514 (нем.)

Обзор. Библ. 5 назв. Предыдущ. сообщение см. РЖХим, 1956, 55225 Т. Риховская

9027. Исправление к статье: Соломин Н. В. «Современные направления в развитии производства и применении огнеупоров в стекольной промышленности», Стекло и керамика, 1955, № 9, 3 обл. РЖХим, 1956, 36679.

9028. Значение термического расширения и меры по устранению его вредных последствий. Боден De l'importance de la dilatation thermique et des précautions qu'elle nécessite. Bodin Victor), Ind. céram., 1955, № 466, 186—190 (франц.)

Приводятся данные по термич. расширению различных огнеупорных материалов и о действии расширения кладки печей на их службу. Описываются способы регулирования связей в обвязке печей, места и размеры температурных швов в кладке. Отдельно рассматриваются условия службы метлахских плиток, уложенных на бетонном основании, из-за чего разность коэфф. расширения при разности т-р 25° приводит к вспучиванию и растрескиванию плиток, и указываются необходимые мероприятия (оставление швов. В качестве примера подробно описывается случай взрыва резервуара для целлюлозы (т-ра 110°, давл. 3—4 атм), футерованного керамич. плитками на кислотоупорном р-ре (общая толщина футеровки 18 см), обусловленного резким возрастанием разрывающего усилия от расширения футеровки, превосходящей в 3 раза нормальное давление при испытании. М. Стенаненко

9029. Разрушающее воздействие щелочей на углеродистый кирпич. Нелсон (Destructive effect of alkali on carbon brick. Nelson Robert T.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, 35, № 5, 188—190 (англ.)

Было проведено исследование действия щел. отложений, наблюдающихся на плитках горна доменной печи, на углеродистый кирпич (УК) из нефтяного кокса. Основными составляющими отложений являются щел. цианиды и щел. карбонаты; содержание R<sub>2</sub>O + CN + CO<sub>2</sub> составляет до 82%. Путем обжига в восстановительной среде образцов из УК с отверстиями, в которые были засыпаны навески щел. отложений, при 760, 816, 871 и 982° было обнаружено, что уже при 816° наблюдается их разрушающее действие на УК. Карбонаты, в частности K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, особенно активно реагируют с УК. Разрушающее воздействие щелочей следует рассматривать как главный фактор в службе УК в доменной печи. В. Злочевский

9030 К. Механизация и автоматизация кирпичных заводов. Т. 2. Швагр, Восатка (Mechanisace

a automatisace cihelen. Díl 2. Švagr Vladimír, Vosátká Vladimír. Praha, UTEIN, 1955, 69, [2] s. il.) (чеш.)

9031 П. Способ получения муллитовых изделий, не содержащих бора. Альбрехт, Энлер, Маухер (Verfahren zur Herstellung borfreier Mulliterzeugnisse. Albrecht Fritz, Eppler Wilhelm, Maucher Albert). Пат. ФРГ 929113, 20.06.55

Введением H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> в шихту из кремнекислых и глиноземистых компонентов (муллитового состава) можно снизить т-пу спекания этих масс до 1500—1650°. H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> при обжиге улетучивается. Свойства полученного продукта не ниже, чем у литых муллитовых огнеупоров. Прессование изделий можно производить при высокой или нормальной т-ре с применением органич. клеящих добавок с последующим обжигом. Примерный состав шихты (в %): SiO<sub>2</sub> 20, Al<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub> 68, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 12. Обожженный при 1600° огнеупор не содержит В и имеет хорошую кристаллич. структуру. Подобные огнеупоры могут служить при высоких т-рах, они отличаются высокой хим. и термич. стойкостью, небольшим коэфф. расширения, их можно рекомендовать, в частности, для изготовления стекловаренных горшков, огнеупорных кирпичей, набивочных масс и др. А. Полинковская

9032 П. Керамические материалы. Рат (Keramische Körper. Rath Werner) [Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg A.-G.]. Пат. ФРГ 927796, 16.05.55

Патентуются керамич. материалы с высокой механич. прочностью при т-ре > 600°, применяющиеся для изготовления лопаток для турбин и соответствующих деталей машин. Эти материалы готовятся из стеатитовой основной массы, полученной из талька, или плотоспекшейся, богатой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и обедненной SiO<sub>2</sub> фарфоровой массы с добавкой ~7—40% SiC, причем ≥ 50% SiC имеет размер зерен от 0,15 до 0,01 мм, а остальная часть SiC представляет собой тончайшую пыль. Обжиг материала производится в восстановительной среде. Указывается, что добавка SiC может составлять 18—39% с размерами зерен наиболее грубой ее части от 0,06 до 0,01 мм. Плотоспекшаяся, богатая Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> основная масса содержит > 40% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Кроме того, вместо добавки 7—40% SiC может применяться добавка 7—50% нитрида и/или бориды Ti, Zr, V, Nb, Ta, W, и/или карбида Mo, или металлич. Si, или FeSi. Г. Масленникова

9033 П. Электромеханическое приспособление, включающее диэлектрически действующий элемент. Томе (Electromechanical devices comprising dielectric operating elements. Tombs N. C.). [General Electric Co., Ltd]. Англ. пат. 713752, 18.08.54

Преобразователь включает в качестве действующего элемента спекшийся керамич. материал, как указано в патенте 698946, (см. РЖХим, 1955, 21926), представляющий твердый р-р одного или более металлитаната, метацирконата и метастаната Ba, Ca и Sr с небольшими добавками одного или более подобных соединений Zn или Cd. Г. Масленникова

9034 П. Керамический материал и способ его изготовления (Matériau céramique et son procédé de fabrication) [The Morgan Crucible Co., Ltd]. Франц. пат. 1083431, 10.01.55 [Ind. céram. 1955, № 463, d-6 (франц.)]

В основную массу материала, состоящую из кристаллов огнеупорного в-ва относительно малых размеров, включены зерна или кристаллы другого огнеупорного в-ва относительно больших размеров. С. Туманов

9035 П. Обожженный керамический материал (Gebranntes keramisches Material) [Western Electric Co.,

Inc.). Австр. пат. 181234, 10.03.55 [Keram. Z., 1955, 7, № 10, 535 (нем.)]

Составными компонентами материала являются  $\text{SiO}_2$ , который частично может быть заменен  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и три или более щел.-зем. окислов. Материал отвечает фарфору, когда соотношение  $\text{SiO}_2$  к другим окислам соответствует таковому у фарфора. Он годен для использования в различных областях, но особенно в качестве изоляционного материала, так как обладает малыми диэлектрич. потерями при низком и высоком напряжениях и при низких и высоких т-рах. Содержание щел. окислов в материале максим. составляет 0,5%.

С. Туманов  
9036 П. Керамический материал и способ его приготовления. Мёллерс (Keramisches Material und Verfahren zu seiner Herstellung. Möllers Josef) [Philips Patentverwaltung G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 925518, 24.03.55

Керамический материал состоит из одного или нескольких титанатов:  $2\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ ,  $3\text{CaO} \cdot 2\text{TiO}_2$ ,  $2\text{SrO} \cdot \text{TiO}_2$  или  $3\text{SrO} \cdot 2\text{TiO}_2$ , к которому добавляется от 3 до 50% один или несколько титанатов:  $\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$ ,  $2\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$ ,  $\text{CdO} \cdot \text{TiO}_2$  и/или  $2\text{CdO} \cdot \text{TiO}_2$ . В качестве связки служит 10% глины. Спекание материала производится в окислительной среде приблизительно до  $1350^\circ$ . Диэлектрич. постоянная материала 35—55,  $T_k = 100 \cdot 10^{-6}/\text{град}$ ,  $\text{tg} \delta < 10 \cdot 10^{-4}$ .

С. Туманов

9037 П. Метод нанесения слоя металла на керамику. Кнехт (Verfahren zur Herstellung eines Metallbelages auf einem keramischen Werkstoff. Knecht Walter) [Flugfunk-Forschungsinstitut Oberpfaffenhofen e. V.]. Пат. ФРГ 928878, 13.06.55

Для получения высоковакуумного уплотнения предлагается между высокоогнеупорной керамикой из окислов, напр., из окислов Al, Mg и Be, и наносимым слоем металла образовывать тонкий слой из промежуточного керамики. материала (ПКМ), имеющего низкую т. пл.  $1300\text{—}1500^\circ$  (напр., талька). ПКМ и слой металла могут наноситься любым известным способом, напр. намазыванием или распылением суспензии из наносимых материалов. Предлагаются также другие способы, напр., нанесение суспензии, состоящей из ПКМ в колл. р-ре металла или суспензии тонких порошков металла и ПКМ, или же суспензии ПКМ в р-ре соединений металла. При последующем прокаливании до т-ры спекания или плавления ПКМ соединяется с керамич. основой, а металл образует покрытие сверху, к которому могут быть приварены или припаяны металл. детали.

С. Тресвятский  
9038 П. Металлоабразивные композиции (Metal-ceramic bonded granular material) [Carborundum Co., Ltd]. Англ. пат. 715528, 15.09.54

Изделие состоит из неметаллич. абразивного зернистого материала на металлокерамич. связке, состоящей из металла (Cu, Cu + Sn, Al, Fe) и стекла, предпочтительно боросиликатного или свинцового. В качестве неметаллич. зерен могут быть использованы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC или алмазная крошка. Металлоабразивная композиция подвергается сначала холодному, а затем горячему прессованию при  $600^\circ$  и давл.  $140 \text{ кг/см}^2$ .

В. Карлин  
9039 П. Препараты драгоценных металлов для нанесения на керамические поверхности. Кольмар (Edelmetallpräparate zum Aufbrennen auf keramische Unterlagen. Kollmar Max) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 932779, 8.09.55

Способ получения матовых пленок драгоценных металлов после обжига на керамике состоит в том, что органич. соединения драгоценных металлов в виде сернистых терпенов растворяются в органич. р-рителях, преимущественно эфирных маслах, которые содержат

3—12% растворимых или высокодиспергированных пленкообразующих в-в, преимущественно смол или смолоподобных материалов, которые в твердом состоянии до т-ры начала разложения органич. соединений драгоценных металлов с последними не смешиваются или смешиваются в ограниченной степени. В качестве пленкообразующих патентуются этилцеллюлоза и полимеры метакриловой к-ты.

С. Туманов  
9040 П. Процесс изготовления керамических изделий (Process of forming a ceramic body) [Clevite Corp.]. Англ. пат. 717520, 27.10.54

Керамика из сырьевого материала — титаната бария, не содержащего окислов, активно способствующая восстановлению титаната бария, получается в процессе обжига в слабовосстановительной среде при т-ре выше  $600^\circ$ , но ниже т-ры, при которой происходит спекание. После может быть создана окислительная среда. Восстановительные условия ограничиваются свойствами исходного титаната бария. Присутствие  $\text{SO}_4$  в сырьевом материале улучшает продукт. Перед обжигом массе придается определенная форма с помощью временной связки.

Г. Масленикова  
9041 П. Метод изготовления варисторов из карбида кремния. Фрош (Verfahren zur Herstellung von Varistoren aus Siliziumkarbid. Frosch Carl John) [Western Electric Co., Inc.]. Пат. ФРГ 936495, 15.12.55

Варисторы (Varistoren) — нелинейные сопротивления, изготавливаемые из карбида Si. Куски карбида Si измельчаются так, чтобы через сито с ячейкой  $0,76 \text{ мм}$  проходило от 20 до 80%. Остаток на сите дробится до фракции от  $0,05$  до  $0,25 \text{ мм}$ , из которой изготавливаются варисторы. Желательно, чтобы зерна карбида Si были наиболее однородны по крупности. Они отмываются и от них отмагничиваются магнитные частицы, затем перемешиваются с водой и керамич. связкой-глиной (40—60% от веса карбида Si). Для получения уд. сопротивления добавляют графит или другой углеродистый материал (5—7% от веса твердых составляющих смеси).

В. Карлин  
9042 П. Способ приготовления магнитных составов. Кроули (Method for preparing magnetic compositions. Crowley Henry L.) [Henry L. Crowley and Co.]. Пат. США 2705701, 5.04.55

После предварительного обжига исходной смеси, состоящей из окиси Fe и других окислов, материал предлагается подвергать дроблению с таким расчетом, чтобы перед прессованием изделий масса состояла из следующих фракций (в вес. %): 1)  $5\text{—}10 \mu$  составляет 40—50, до  $5 \mu$  — 35—20,  $10\text{—}40 \mu$  — 40—25; 2)  $5\text{—}10 \mu$  — 40,  $10\text{—}40 \mu$  — 40, до  $5 \mu$  — 20; 3) В 40% фракции  $10\text{—}40 \mu$  половина заменена размером частиц  $10\text{—}15 \mu$ ; 4)  $5\text{—}10 \mu$  — 50,  $10\text{—}40 \mu$  — 25,  $1\text{—}5 \mu$  — 25; 5)  $1\text{—}5 \mu$  — 35—25,  $5\text{—}10 \mu$  — 40—50,  $10\text{—}40 \mu$  — 25; 6) в 5-й фракции  $10\text{—}40 \mu$  25% составляет из трех равных по весу фракций: а)  $10\text{—}15 \mu$ , б)  $15\text{—}20 \mu$  и в)  $20\text{—}40 \mu$ . Предварительный и окончательный обжиг составов при т-рах  $800\text{—}1500^\circ$ . Смесь исходных окислов перед предварительным обжигом надо прессовать в глубоком вакууме под давл.  $360 \text{ кг/см}^2$ , а после предварительного обжига размалывать перед прессованием изделий. Смесь составляется из следующих фракций (в вес. %): 1)  $5\text{—}10 \mu$  — 40—50, до  $5 \mu$  — 35—20,  $10\text{—}40 \mu$  — 40—25; 2)  $5\text{—}10 \mu$  — 40,  $10\text{—}40 \mu$  — 40, до  $5 \mu$  — 20. В фракции  $10\text{—}40 \mu$  40% вес. заменяется наполовину из фракции  $10\text{—}15 \mu$ .

А. Борисенко  
9043 П. Огнестойкий изоляционный материал. Лукс (Feuerfester Isolierstein. Lux Elisabeth) [Heinrich Koppers G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 927260, 2.05.55

Предлагается способ произ-ва огнестойких термо-изоляционных изделий путем формовки и обжига мас-

сы, состоящей из смеси вермикулита, тощей глины и воды в соотношении  $\sim 1:1:2$ , к которой могут также добавляться пенообразующие или газообразующие в-ва. Об. вес изделий  $\sim 0,5 \text{ г/см}^3$ . П. Беренштейн

**9044 П.** Кладка стен точочного пространства из динаса и способ изготовления кирпича для постройки таких сооружений. Копицкий (Mauerwerk aus Silikasteinen für Feuerräume und Verfahren zur Herstellung eines Mauersteins zum Aufbau eines solchen Mauerwerks. Koporicky Kamillo). Пат. ФРГ 918588, 30.09.54 [Stahl und Eisen, 1955, 75, № 10, 654 (нем.)]

Чтобы использовать необожженный динасовый кирпич для кладки стен точочного пространства, обкладывают отдельные кирпичи листовым железом или замуровывают их при прокладывании листового железа. В процессе нагрева железо размягчается (возможного окисления надо избегать). Возникший ферросиликат образует эластичную массу, объем кладки вследствие модификационного превращения кварцита увеличивается, благодаря чему кирпичи соединяются.

Б. Товбин

**9045 П.** Изделия, состоящие из нитрида бора и окиси циркония. Тейлор (Article comprising boron nitride and zirconia. Taylor Kenneth M.). Канад. пат. 514506, 12.07.55

Огнеупорные изделия изготавливают из массы, в состав которой входит 80% стабилизированной  $\text{ZrO}_2$  и до 20% нитрида В. Стабилизатором служит  $\text{CaO}$  в кол-ве  $\sim 5\%$  от веса  $\text{ZrO}_2$ . Сформованный образец обжигают в инертной атмосфере при  $1400-1700^\circ$ . Предложены также огнеупоры, содержащие не  $> 10\%$  нитрида В. Л. Херсонская

**9046 П.** Огнеупор из карбида и нитрида. Николсон (Refractory carbide and nitride product and method of making. Nicholson Kenneth C.). [The Carborundum Co.]. Канад. пат. 508527, 28.12.54

Метод получения изделий из связанного  $\text{SiC}$  путем обжига их из смеси 2 ч. по весу  $\text{SiC}$  и 1 ч.  $\text{B}_4\text{C}$ . Обжиг проводится в неокислительной азотсодержащей атмосфере в температурной области между  $2100^\circ$  и т-рой диссоциации  $\text{SiC}$ .

Н. Павлушкин

**9047 П.** Карборундовые огнеупоры на связке из нитрида кремния. Аббей (Silicon nitride-bonded silicon carbide material and articles composed thereof. Abbey A.). [Carborundum Co.]. Англ. пат. 716842, 13.10.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, 1575 (англ.)]

Патентуются составные карборундовые массы на связке из нитрида кремния, имеющие повышенную термостойкость. В одной массе, из которой формуется поверхность изделия, связка состоит из чистого  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , в другой — с добавкой Fe и Mn (или без Mn) с целью облегчения образования на поверхности изделия глазурного слоя.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в кол-ве  $< 5\%$  по весу равномерно распределен в массе изделия. По отношению ко всему кол-ву Si кол-во Si, связанного в нитриде, составляет  $\sim 0,75-1\%$ . Свободного Si в связке практически нет.

А. Новиков

**9048 П.** Огнеупорный теплоизоляционный кирпич и способ его производства. Стаффорд (Refractory insulating brick and method of manufacture. Stafford William L.). [Johns-Manville Corp.]. Канад. пат. 507383, 16.11.54

Легковесный огнеупорный теплоизоляционный кирпич, имеющий об. в.  $0,96-1,07 \text{ г/см}^3$  и обладающий постоянством объема при т-рах до  $1650^\circ$ , состоит в основном из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  в отношении  $65-70:35-30$  и содержит значительное кол-во муллита. Изготовление производится путем смешения порошка металлич. Al ( $2-5\%$ ), технич. глинозема, связующей огнеупорной

глины и воды. Обжиг ведется в окислительной среде. С. Глебов

**9049 П.** Приготовление огнеупорного материала с помощью углерода. Уеигомэ, Хаяси, Томита (炭素浸透耐火物の製造法. 牛込幸一, 林信一, 富田剛守), Япон. пат. 6888, 27.09.55

К кислым, нейтр. или основным огнеупорам (напр., шамотным, хромистым или магнезиальным) добавляют сульфокислоту, полученную в результате обработки нафталина конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . После пропитки огнеупоров их нагревают, в результате чего они покрываются пленкой С. Пример: смешивают 60 вес. ч. нафталина, 40 вес. ч. конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и нагревают, при этом нафталин растворяется и происходит выделение паров  $\text{H}_2\text{O}$ ; через  $\sim 5$  час. р-ция заканчивается. Полученная нафталинсульфокислота при комнатной т-ре представляет собой твердое в-во, которое плавится при  $60^\circ$ . В расплавленное в-во, нагретое до  $100^\circ$ , погружают обожженный или безобжиговый огнеупор, в результате происходит пропитывание поверхности огнеупора  $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{SO}_3\text{H}$  на глубину  $5-10 \text{ мм}$ . Затем огнеупор помещают в печь и нагревают до  $400^\circ$ , при этом происходит карбонизация  $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{SO}_3\text{H}$ ; остаточный углерод проникает внутрь огнеупора и покрывает поверхность твердой пленкой. М. Гусев

**9050 П.** Способ приготовления резцов или аналогичных изделий из керамических смесей на основе окислов. Рихтер, Вебер, Вольф (Procédé pour réaliser des outils ou analogues en corps mélangés céramiques à base d'oxydes. Richter A., Weber H., Wolf W.). Франц. пат. 1096163, 29.12.54 [Ind. céram., 1955, № 466, 207 (франц.)]

Окись алюминия тонко мелется до величины частиц  $< 5 \mu$ , и тщательно смешивается с  $5\%$  угля или  $8\%$  карбида вольфрама. Смесь прессуют в форме и спекают при  $1400-2000^\circ$  в среде, лишенной кислорода. Спекание может производиться в две стадии: предварительное и окончательное. С. Туманов

### Вязкие материалы, бетон и другие строительные материалы

Редакторы Ю. М. Бумт, А. С. Пантелеев

**9051.** Усовершенствование методов размола и определение тонкости порошков. Бауман (Perfectionnements apportés au broyage et à la mesure de la finesse des poudres impalpables. Bauman A.). Ind. chim., 1956, 43, № 463, 47-53 (франц.)

Для того, чтобы препятствовать слипанию тонкого порошка цемента, предлагается добавлять к клинкеру  $0,08\%$  колл. углерода. Для улучшения размола предлагается использовать воздушную сепарацию. Рассматриваются различные методы определения тонкости порошков с очень малыми размерами частиц.

К. Сакодынский

**9052.** К закономерностям в распределении зерен по величине при измельчении материалов. Рамлер (Zu den Gesetzmäßigkeiten in der Kornverteilung zerkleinerter Stoffe. Ramler Erich), Forsch. und Fortsch. 1956, 30, № 1, 1-9 (нем.)

Доказательство применимости эмпирич. ф-лы  $R = 100e^{-(d/d')^n}$  для оценки распределения зерен при мелком измельчении материалов (до  $1 \text{ мм}$ ).  $R$  — полный остаток в процентах зерен с диаметром  $\geq d$ ,  $e$  — основание натуральных логарифмов,  $d'$  и  $n$  — постоянные зернового состава, причем  $d'$  является характеристической средней крупностью,  $n$  характеризует диапазон крупности зерен. В отдельных случаях ф-ла приемлема и для среднего измельчения (до  $10 \text{ мм}$ ). Для крупного



измельчения (дробления) ф-ла, как правило, неприемлемо.

9053. Коллоидный метод выделения карбонатного вещества из породы. Дьюл (Colloidal method for concentration of carbonaceous matter from rocks. Deul Maurice), Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 1956, 40, № 5, 909—917 (англ.).

Описывается техника выделения органич. материала из карбонатной породы физ. способами. Измельчение материала до колл. размеров производится в смеси воды и керосина. Выделение частиц малого размера возможно потому, что создаются две колл. системы — органозоль органич. материала в керосине и гидрозоль минер. материала в воде. Способность к выделению органич. материала из карбонатных пород является функцией размера зерен. Из породы с очень мелкими зёрнами выделение органич. материала затруднено.

П. Зильберфарб

9054. Теплопроводность диатомитового шлама. Хиран, Хисануки, Наката (泥炭の熱傳導度について. 平井英二, 木佐貴恭男, 中田澄男), 化学工学, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, 19, № 5, 206—211 (япон.; рез. англ.).

Определяли коэфф. теплопроводности и уд. теплоемкость диатомитового шлама. Приведены схемы приборов и кривые, выражающие зависимость теплопроводности от содержания диатомита в шламе при 20—80°, а также зависимость уд. теплоемкости от концентрации шлама при 30°.

И. Смирнова

9055. Исследование свойств известково-диатомитового цемента, изготовленного на основе негашеной извести. Гудович Л. А., Пороцкий Е. М., Сообщ. Сахалинск. фил. АН СССР, 1955, вып. 2, 62—78. Физико-химическими и акустич. исследованиями, а также механич. испытаниями свойств известково-диатомитового цемента (ИДЦ) установлено, что при использовании негашеной извести цемент схватывается и твердеет значительно быстрее, чем при известно-песчанке. Добавление сульфитно-спиртовой барды (ССБ) и гипса в отдельности и, особенно, в сочетании друг с другом значительно уменьшает скорость гидратации извести в ИДЦ. Гипс и, особенно ССБ, разжижают цементное тесто, замедляют его схватывание и увеличивают длительность сохранения его подвижности. Добавка гипса значительно повышает прочность ИДЦ при сжатии и при изгибе и модуль его упругости, особенно в начальный период твердения; добавление же ССБ снижает прочность цемента в начальный период твердения, а также и модуль упругости. Связывание извести в цементном р-ре протекает значительно быстрее, чем в тесте. Основная масса извести связывается в течение первых 7 суток твердения; к 28 суткам этот процесс почти полностью заканчивается. По мере связывания извести прочность ИДЦ увеличивается.

Е. Штейн

9056. Исследование физико-механических и упругих свойств стенового камня-известняка Карадагского месторождения. Джафаров Г. М., Сб. тр. Азерб. н.-и. ин-та строит. материалов и сооружений, 1956, № 5, 70—81 (рез. азерб.).

9057. Каустический доломит на базе местного сырья. Мелик-Еганова Т. Б., Сб. тр. Азерб. н.-и. ин-та строит. материалов и сооружений, 1956, № 5, 113—122 (рез. азерб.).

Установлена пригодность доломитов Неграмского месторождения Нахичеванской АССР для произ-ва каустич. доломита и строительных материалов на его основе. Оптимальная т-ра обжига неграмских доломитов составляет 750—770°.

Е. Штейн

9058. К вопросу об изучении гипса с технологической точки зрения. Тобино (Contribución al estudio del yeso desde el punto de vista tecnológico. T o-

bío J. M.), Ion, 1956, 16, № 177, 209—221, 235 (исп.).

В Институте конструкций и цемента (Мадрид) была проведена работа по изучению влияния замедлителей схватывания и различных добавок для снижения водопоглощения на свойства гипсовых изделий и способов облегчения их веса. Наилучшим замедлителем схватывания, среди многих опробованных оказалась альгиновая к-та, добавка порошка которой в кол-вах 0,25—0,75% вызывала замедление начала схватывания в 2—6,5 раз и конца в 1,7—4 раза;  $\delta_{схв}$  схватившегося гипса при этом снижался с 30 до 26,5—17 кг/см<sup>2</sup>. Добавка к гипсу 0,4—2% альгиновой к-ты снижает водопоглощение схватившегося гипса приблизительно на 50%; добавка к гипсу 2—4% порландцемента + 1% альгината Na резко снижает водопоглощение гипсовых изделий (с 27 до 2—3%). Наилучшим способом получения легковесных гипсовых изделий с об. в. 0,3—0,46 г/см<sup>3</sup> является способ смешения гипса с 5—10% порошка следующего состава (вес.%):  $Al_2(SO_4)_3$  60,  $CaCO_3$  30, тальк 7, мыльный порошок 3. Смесь гипса с порошком затворяют водой, после чего разливают в формы, масса вспенивается и схватывается в течение 15—20 мин.; изделиям дают выстояться в течение 1—2 час., после чего их вынимают из формы. Коэфф. теплопроводности легковесных изделий 0,050—0,093 ккал/м град час. Описан метод определения коэфф. теплопроводности.

С. Глебов

9059. Доломитовый роман-цемент повышенного качества. Гофман Б. Э., Вайнад А. Я., Карлсон К. П., Latv. PSR zinātņu akad. vēstis., Изв. АН ЛатвССР, 1956, № 4, 119—138.

Разработаны методы повышения прочности роман-цемента (РЦ) путем введения оптимальных добавок двуводного гипса (8%) и растворимого ангидрита. Добавка 0,5% ангидрита приводит к повышению прочности РЦ приблизительно на 50%. При затворении РЦ гипсовой водой прочность последних нарастает на 25—50%. Кроме того, добавление гипса устраняет неравномерность замещения объема цементов. Разработан способ получения гелевого цемента по методу Вурназо с использованием водопоглощающих свойств  $MgO$ , что повышает прочность РЦ на 50—100%. Оптимальное кол-во геля 15%. Наибольшая прочность р-ров получается при добавлении к вяжущему двуводного гипса (0,8% от веса цемента). Указывается, что в заводских условиях проводилось регулирование сроков схватывания доломитовых РЦ путем увлажнения обожженного мергеля 1—2% воды, что, однако, заметно понижает прочность.

Е. Штейн

9060. Влияние минеральных добавок на процесс твердения ортосиликата кальция. Садыков Н. П., Канцельпольский И. С., Изв. АН УзССР, 1956, № 2, 55—63 (рез. узб.).

Изучалась гидратация  $\beta = 2CaO \cdot SiO_2$  в присутствии активных добавок путем определения кол-ва связанной воды. В качестве активных добавок применяли глинистый компонент и брянский трепел. Кроме того, исследовали гидратацию смесей, близких по соотношению компонентов к лессовому цементу и состоящих из глинистой части лёсса, обожженной при 700 и 900° (или брянского трепела),  $\beta - 2CaO \cdot SiO_2$  и  $CaO \cdot Al_2O_3$  (или  $CaO \cdot SiO_2$ ). Твердение образцов происходило в среде с относительной влажностью (100 и 50%). Степень гидратации оценивалась по кол-ву связанной воды и определялась в образцах возрастом от 7 дней до 1 года. Гидратация  $\beta - 2CaO \cdot SiO_2$  протекает крайне медленно. В присутствии активных добавок в продукте гидратации  $\beta - 2CaO \cdot SiO_2$  содержание связанной воды значительно большее, чем могло бы быть при гидратации с образованным гидратированного двухкальцевого силиката, что авторы объясняют

образованием менее основного гидросиликата кальция, содержащего значительно больше гидратной воды, чем  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В цементе, содержащем лёсс, происходит быстрое накопление связанной воды. Авторы приходят к выводу, что продуктом гидратации и гидролиза  $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  в присутствии активных добавок является коллоидальный однокальциевый силикат. Большой избыток кислых в-в в цементе, содержащем лёсс, приводит к гидролизу  $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  с образованием однокальциевого силиката. Гидролиз протекает очень быстро и практически заканчивается через 7 дней.

И. Смирнова

**9061. История развития портландцемента. V, VI. Фудзиси (ポルトランドセメント發達の沿革. 5~6. 藤井光蔵), Сементконкрет, Цемент и Concrete, 1956, № 109, 39—43, № 111, 35—37 (япон.)**

Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 69189.

**9062. О природе глинистой составляющей сырья, используемого в Швейцарии для изготовления портландцемента. Рустом (Über die Natur der Tonbestandteile der Rohstoffe schweizerischer Portlandzemente. Rustom M.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1956, 22, № 6, 197—200 (нем.; рез. франц.)**

Портландцемент изготавливается в Швейцарии на основе мергелистых глин, известняков, известковых мергелей и преимущественно мергелей и глинистых мергелей. В результате термогравиметрич., рентгенографич. и хим. анализов выявлено три группы глинистых пород, состоящих из иллита, иллита с небольшой примесью каолина или монтмориллонита или мусковита, из смеси иллита, каолина и монтмориллонита и мусковита. Наиболее часто встречается 1-я группа, реже 2-я и еще более редко — 3-я. Установлено, что вязкость (В) плама тем чувствительнее к изменению водосодержания, чем больше тонкость помола сырьевой смеси. По мере увеличения содержания карбонатов В повышается, причем изменение ее особенно заметно при густом пламе. Содержание  $\text{K}_2\text{O}$  в сырой смеси составляет 0,96—1,96% и в клинкере 0,42—1,40%;  $\text{Na}_2\text{O}$  соответственно 0,15—1,60% и 0,11—0,48%.

Е. Штейн

**9063. Испытания стойкости цемента в сульфатной среде. Лохер (Die Prüfung der Widerstandsfähigkeit von Zementen gegen Sulfate. Locher F. W.), Zement-Kalk-Gips, 1956, 9, № 5, 204—210 (нем.; рез. англ., франц.)**

Обзор литературных данных о стойкости портландцементов против сульфатной агрессии с описанием и анализом предложенных методов лаборатор. исследований: Блонди — затворение смеси молотого гидратированного камня (2 ч.) и гипса (1 ч.) дистилл. водой (6 вес. %) и определение изменения в объеме и прочности спрессованной лепешки; Мерриман — хранение тонких пластинок из цементного камня в р-рах сульфатов с определением изменения их объема, а также растворение цемента в р-ре сахара; Пауль — кол-во образующихся хлопьев в цементном р-ре 1%-ной конц-ии; Тейлор и Бог — определение в цементе кол-ва  $\text{SO}_3$ , реагирующего с алюминатом кальция. Описываются также методы, основанные на определении изменения объема цементных призм при хранении в 2%-ных р-рах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  или  $\text{MgSO}_4$  и призм из цементных р-ров с добавкой гипса (содержание  $\text{SO}_3$  в вяжущем 7%) при хранении в воде. Автор считает, что наиболее приемлемыми для определения сульфатостойкости цемента являются метод Тейлора и Бога и 2 последних метода.

Е. Штейн

**9064. Прогресс в технологии цемента. Мейер-Грольман (Ein umwälzender Fortschritt in der**

Technologie des Zements. Meier-Grolman F. W.)

Hoch- und Tiefbau (BRD), 1956, 9, № 4, 15 (нем.)

Для защиты цемента от воздействия чисто или слабокислой воды, минер. солей, слабых минер. или органич. к-т предлагается добавка «Rajasil BS» (I), которая вводится в воду затворения. В зависимости от дозировки и вида цемента эта добавка повышает (в %): прочность на 10—20, текучесть на 4—10, плотность в 4—5 раз, а также замедляет начало схватывания до 11—20 час. Обычная дозировка I составляет 0,3—1,0% от веса цемента. Введение добавки I эффективнее применяемого в Германии метода окраски цемента.

Б. Варшал

**9065. Исследование способности к растрескиванию гидравлических вяжущих. К вопросу об условиях опыта. Виронно (Essai de fissurabilité des liants hydrauliques. Contribution à l'expérimentation sur les conditions d'essai. Vironnaud L.), Ann. Inst. techn. bâtim. et trav. publics, 1956, 9, № 99-100, 251—276 (франц.; рез. англ.)**

Изучалось влияние размера образцов (колец), введенного воздуха, материала и обработки поверхности вкладыша формы, кол-ва воды затворения, различных способов укладки теста в формы и т. д. на возникновение явления растрескивания образца. Наибольшее влияние оказывает режим твердения образцов. Опыты производились при относительной влажности воздуха в камере хранения 50%. Влияние на сроки возникновения трещин оказывают интенсивность воздухообмена и скорость движения воздуха. Для исследованных цементов не удалось установить зависимость между сроком образования трещин и другими характеристиками цемента: усадкой, прочностью, уд. поверхностью и др. Подробно описана применяемая аппаратура и методика работы, а также полученные эксперим. данные.

И. Смирнова

**9066. О влиянии редуцирующих веществ в сульфитно-спиртовой барде на свойства пластифицированного цемента. Малинин Ю. С., Ж. прикл. хим., 1956, 29, № 4, 486—489**

Для анализа группы редуцирующих в-в (РВ) сульфитно-спиртовой барды (ССБ) был применен метод бумажной распределительной хроматографии. Исследовали влияние содержания РВ в концентратах ССБ на прочность цементных р-ров. Цементы приготавливали из клинкеров различного минералогич. состава ( $\text{C}_3\text{S}$  45,6—58%,  $\text{C}_2\text{S}$  4,8—14,2%). Концентраты ССБ дозировали в кол-ве 0,1, 0,2 и 0,3% от веса клинкера. Содержание РВ в концентратах составляло 4,72—15,0%. Кроме того, вводили в состав цементных р-ров искусств. смеси компонентов ССБ в кол-ве 0,2% от веса клинкера. Вводили и 100% кислоту и глюкозу. Установлено, что содержание РВ в ССБ до 15%, а также их качества состав не оказывают существенного влияния на прочность цементного камня.

И. Смирнова

**9067. Активизация пуццолановых материалов щелочами. Александер (Activation of pozzolanic material by alkali. Alexander K. M.), Austral. J. Appl. Sci., 1955, 6, № 2, 224—229 (англ.)**

Исследовано влияние добавки  $\text{NaOH}$  (к воде затворения) на прочность в раннем возрасте портландцемента, известково-пуццоланового цемента (50% гашеной извести и 50% пуццолановой добавки) и пуццоланового портландцемента (40% пуццолановой добавки и 60% портландцемента). В используемом портландцементе содержание щелочей составляло 0,12%. Добавка щелочей производилась в кол-ве 0; 0,1; 0,5; 1,0 и 2,0% по весу. Добавлялся также безводн. карбонат натрия, размалываемый совместно с пуццолановой добавкой. Исследования показали, что в раннем возрасте прочность известково-пуццолановых и пуццолановых портландцементов может быть повышена введе-

нием в смесь щелочей до 2%. Максим. увеличение прочности в возрасте 7 суток 270%. Добавка небольшого кол-ва щелочей (0,1—0,5%) в известково-пуццолановые цементы значительно повышает их прочность в более поздние сроки (до 75% к возрасту 6 месяцев). Добавка карбоната натрия также повышала прочность цементов.

П. Зильберфарб  
9068. Использование доменных шлаков как строительного материала. Малхотра (Use of blast furnace slag as building material. Malhotra S. L., Commet, 1956, 5, 114—118 (англ.).

В 1954 г. в США использовалось 70% выпускаемых доменных шлаков, из них 30% — в строительстве. При использовании доменных шлаков особенно важно знать какова их долговечность. Она зависит главным образом от состава, т-ры расплава и скорости охлаждения шлаков. Если в шлаке содержится большое кол-во извести, то он имеет тенденцию давать трещины после охлаждения на воздухе и последующего погружения в воду. Такой шлак нельзя использовать ни для произ-ва цемента, ни как заполнитель из-за возможного распада его вследствие перехода содержащегося в нем двухкальциевого силиката из одной формы в другую с увеличением объема. Присутствие CaS в шлаке не приводит к усилению распада шлаков, однако содержание S в шлаках должно быть ограничено во избежание коррозии металла в бетоне, особенно при использовании легких вспененных шлаков. Приведены данные, характеризующие свойства шлакового цемента (65% портландцемента и 35% шлака) и бетона в возрастах от 3-х суток до 6 мес.

П. Зильберфарб  
9069. Шлаковое вяжущее мокрого помола — активизация, применение и исследование. Мартини (Schlackennaßbinder — Anregung, Anwendung und Erfahrungen. Martini Otto), Silikattechnik, 1955, 6, № 8, 339—343 (нем.).

Излагаются результаты исследования шлакового цемента, полученного путем мокрого помола гранулированных шлаков ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  37—45%, CaO + MgO 45—50%) в присутствии активизаторов. В качестве активизаторов применялись: известь (обычная или карбидная) в кол-ве 5—20%, зола бурых углей до 20% в чистом виде и совместно с 2% извести и 5—20% портландцемента; молотый гипсовый камень 3—5% в чистом виде или 5—12% совместно с 2,5—10% извести или портландцемента. Наибольшая прочность при сжатии и изгибе в образцах из р-ра пластичной консистенции при помоле до 50% остатка на сите № 02 достигается при введении в качестве активизатора 5% молотого гипсового камня совместно с 2% извести ( $R_{\text{сж}}^{28} 272 \text{ кг/см}^2$ ,  $R_{\text{изг}}^{28} 55 \text{ кг/см}^2$ ), однако такое вяжущее обладает малой пескоустойчивостью. При произ-ве изделий (стеновых камней и плит, черепицы, труб и др.) автор рекомендует применять добавку 15—20% золы бурых углей совместно с 2% карбидной извести ( $R_{\text{сж}}^{28} 205 \text{ кг/см}^2$ ;

$R_{\text{изг}}^{28} 41 \text{ кг/см}^2$ ). Большое значение имеет тонкость помола такого цемента: при остатке на сите № 0085 в 90%  $R_{\text{сж}}^{28} 120 \text{ кг/см}^2$ , в 50% —  $212 \text{ кг/см}^2$  и в 10% —  $397 \text{ кг/см}^2$ . Интенсивное нарастание прочности при водн. твердении образцов наблюдается до годичного возраста. При воздушном твердении прочности значительно ниже. В связи с этим изделия необходимо выдерживать длительное время в водн. или влажн. среде. На основе шлаковых цементов мокрого помола могут быть получены бетоны марок от «50» до «160».

Е. Штейн  
9070. Исследование движения сырья во вращающихся печах с помощью  $\text{La}^{140}$ . Хограбе, Леман («Tracers-Versuche an Drehöfen mit  $\text{La}^{140}$ . Ho-

grebe K., Lehmann W. S.), Zement-Kalk-Gips, 1956, 9, № 5, 210—215 (нем.; рез. англ., франц.).

При исследовании движения сырья во вращающейся печи в качестве радиоактивного изотопа применялось небольшое кол-во  $\text{La}^{140}$  (185 мкюри), который характеризуется периодом полураспада в течение 40 час. и излучает жесткие  $\gamma$ -лучи, имеющие достаточную остаточную интенсивность после прохождения через толщу материала, футеровки и стенки печи. Изотоп в кол-ве 0,5 г смешивался с 10 кг сырьевого шлама, и смесь быстро вводилась в печь. В 15 точках по длине печи замерялась интенсивность остаточных импульсов с помощью счетчика. Определены средняя скорость движения материала в отдельных зонах печи; средний срок пребывания материала в печи и отклонения от него, степень смещения меченого шлама с меченым и др.

Е. Штейн  
9071. Роль угля в производстве портландцемента. Спайсер (Coal's place in the manufacture of portland cement. Spicer T. S.), Coal Utiliz., 1955, 9, № 6, 20—22 (англ.).

По статистич. данным 55,25% топлива, применяемого в цементной про-сти, составляет уголь, 10,54% нефть и 34,21% природный газ. Приведено описание использования угля на одном из цементных з-дов, основанном в 1899 г. Применяется смесь битуминозного угля и антрацита в соотношении 1,5:1. Расход угля на 100 л цемента составляет 31 кг. За счет использования тепла отходящих газов на з-де получают пар в кол-ве 75% от потребного з-ду.

И. Смирнова  
9072. Раздельная вентиляция камер цементной мельницы. Череп И. Л., Цемент, 1956, № 3, 13—14

Повышение производительности цементных мельниц возможно путем интенсивного удаления образующихся паров воды из первых двух камер, что осуществляется путем установки в центре мельницы трубы, проходящей через две последующие камеры. При раздельной вентиляции камер цементной мельницы № 3 на цементном з-де «Пролетарий», производительность повысилась с 27—29 до 32—37 т/час.

Е. Штейн  
9073. Пыль в отходящих газах цементных заводов. Илефельдт (Der Staub in den Abgasen der Zementwerke. Ihlefeldt H.), Staub, 1956, № 44, 202—207 (нем.; рез. англ., франц.).

Кратко описываются различные цементообжигательные установки. Указывается, что содержание пыли и ее состав зависят от вида обжигательного устройства и способа произ-ва. Радикальное обеспыливание может быть достигнуто при применении электрич. и мате-риальных фильтров в центробежных пылеотделительных установках.

Е. Штейн  
9074. Изменение профиля вращающейся печи. Миняков М. С., Череп И. Л. (Querschnittsänderung am Drehofen. Minakow M. S., Tscheger J. L.), Silikattechnik, 1956, 7, № 4, 158—159 (нем.).

Перевод. См. РЖХим, 1955, 7944.

9075. Вращающаяся печь, ее характеристика и конструкция. Азбе (The rotary kiln — its performance, evaluation and development. Azbe Victor J.), Cement, Lime and Gravel, 1955, 29, № 9, 451—464; № 11, 563—574; № 12, 637—646; 30, № 1, 33—32 (англ.).

Рассмотрены вопросы работы вращающихся печей при обжиге извести и других материалов, приведен их тепловой баланс и дан анализ потерь тепла.

С. Кржеминский  
9076. Регистрация хода печей на Сухолюжском цементном заводе. Ключерова В. И., Шевелев А. П., Цемент, 1956, № 3, 29

Учет часов полного, тихого хода и простоя печей осуществляется электроимпульсными счетчиками ЭС-1



(конструкции Гипроцемент) с датчиками импульсов ДИ-3. Ход печи регистрируется записывающим милливольметром СГ-3. Система питается сухим элементом с напряжением 1,5 в, которое гасится до нескольких мВ на сопротивлениях, подобранных для каждой скорости хода печи. Прибор работает безотказно.

Е. Штейн

**9077. Физическая несовместимость оболочки и заполнителя в бетоне.** Smith G. M.), J. Amer. concrete Inst., 1956, 27, № 7, 791—798 (англ.)

Дан теоретич. анализ напряжений, которые могут возникнуть в оболочке, окружающей сферич. тело, вследствие их термич. несовместимости. Анализ показывает, что величина напряжений зависит от коэфф. термич. расширения, коэфф. Пуассона, модуля упругости и размера включений. Хотя анализ чисто качеств., но все же он показывает сложность понятия «термич. несовместимость», так часто связываемого с морозостойкостью бетона. Приведены графики, характеризующие влияние различных физ. свойств на термич. напряжения в оболочке. Последние рассматриваются как состоящая из цементного камня или р-ра с порами.

И. Смирнова

**9078. Высокопрочные мелкозернистые цементные бетоны.** Шварцзайд М. С., Краснова Г. В., Бетон и железобетон, 1956, № 8, 281—284

Исследовали влияние при автоклавном твердении тонкомолотого песка, вибродомала цемента и эффективного уплотнения бетонной смеси на прочность бетонов, не содержащих крупного заполнителя. Для изготовления бетона применялся портландцемент Белгородского з-да марки 400, содержащий  $C_3S$  57,8% и  $C_2A$  3,4% ( $S=2100 \text{ см}^2/\text{г}$ ). Расход цемента составлял 300; 450 и 600  $\text{кг}/\text{м}^3$ . Автокламирование бетона производилось по режиму  $4 + 8 + 3$  часа. Соотношение цемента и молотого песка ( $S=4200 \text{ см}^2/\text{г}$ ) составляло от 7:1 до 1:1. Предел прочности при сжатии мелкозернистых бетонов автоклавного твердения в 1,5—3 раза больше, чем бетонов нормального твердения. Введение молотого песка в цементные бетоны автоклавного твердения дает возможность получать бетон, прочность которого равна прочности образцов на «чистом» цементе. Оптимальное кол-во добавки молотого песка зависит от расхода цемента. При расходе смешанного цемента 300—600  $\text{кг}/\text{м}^3$  оптимальное кол-во молотого песка составляет 33—40%. Применение цементов высокой степени помола ( $S=3700\text{—}4000 \text{ см}^2/\text{г}$ ) приводит к увеличению в 1,5—2 раза прочности бетона по сравнению с прочностью бетона на цементе обычной тонкости помола. Замена части тонкомолотого цемента тонкомолотым песком дает возможность увеличить прочность бетона. Оптимальное кол-во молотого песка составляет 25—40% от веса смешанного цемента. При расходе цемента 150—450  $\text{кг}/\text{м}^3$  получены мелкозернистые бетоны, имеющие предел прочности при сжатии (образцы  $5 \times 5 \times 5 \text{ см}$ ) 300—900  $\text{кг}/\text{см}^2$ . И. Смирнова

**9079. Новый ультразвуковой импульсный прибор для испытания бетона.** Штейнкамп (Neuartiges Ultraschall-Impulsgerät für die Betonprüfung. Steinkamp G.), Elektron. Rundschau, 1956, 10, № 6, 172—173 (нем.; рез. англ., русс.)

С помощью прибора можно определять скорость прохождения звука через испытуемый образец, а также модуль упругости и предел прочности при сжатии бетона без разрушения образца. Приводится описание принципиальной схемы прибора (излучателя и приемника). Скорость прохождения ультразвука ( $v$ ) определяется по ф-ле  $v=s/t$ ; модуль упругости ( $E$ ) — по ф-ле  $E=v^2\rho$ ; предел прочности при сжатии ( $W_b$ ) — по

ф-ле  $W_b=E^2/c^2$ , где  $s$  — длина образца (длина пути прохождения звука),  $t$  — показание прибора в сек.,  $\rho$  — об. вес бетона,  $c$  — постоянный коэфф., равный в среднем 20000. Для высокопрочного бетона  $v$  находится в пределах 4 км/сек, для малопрочного бетона 2 км/сек.

Е. Штейн

**9080. Определение содержания воды в бетоне при помощи диффузии нейтронов.** Хейге, Мортье (Bepaling van het wate gehalte in beton door neutronendiffusie. Huyghe G., Mortier P.), Ann. Assoc. ingrs Gand, 1956, № 2, 67—72 (флам.; рез. франц.)

Предлагается измерять водосодержание бетона методом, основанном на диффузии в исследуемой среде нейтронов, источником которых является  $Ra - Be$  или  $RaD - Be$ . Плотность термич. нейтронов в точке, достаточно приближенной к источнику, измеряется косвенно по активации индиевого или серебряного детектора, или непосредственно с помощью счетчика. Эта плотность является функцией водосодержания затвердевшей конструкции. Приведены градуировочные кривые. Способ рекомендуется для использования на стройках. Наиболее детально он был проверен для дорожного бетона.

И. Смирнова

**9081. Некоторые данные исследования прочности бетона при помощи ультразвука.** Михайлов А. В., Радин А. Н., Бетон и железобетон, 1956, № 7, 266—268

Исследована прочность бетонов разных марок с применением прибора ПНК-2. Метод определения динамич. модуля упругости пригоден только для лабор. исследований на малых образцах, однако надежная зависимость между динамич. модулем упругости и прочностными характеристиками отсутствует. Установлено, что в бетонах разного состава, возраста и марок при одной и той же прочности скорость ультразвуковых колебаний различна. Наименьшая скорость наблюдается у образцов, изготовленных из одного цементного теста, более высокая — у образцов из р-ров и наибольшая — у бетонных образцов. Следовательно, уплотнение структуры путем увеличения кол-ва щебня или гравия обуславливает возрастание скорости прохождения ультразвука. Нецелесообразно применение ультразвука для определения качества бетона в морских сооружениях, так как, несмотря на вызываемое многократными циклами оттаивания и замораживания разрушение образцов бетона в морской воде, скорость прохождения ультразвука возрастает, что следует объяснить отложением солей в порах бетона. Е. Штейн

**9082. О ячеистых бетонах.** Якуб Н. А., Новая техн. и передов. опыт в стр-ве, 1956, № 7, 26—28

Приводятся сведения о ячеистых бетонах (ЯБ) по данным зарубежной прессы. Описывается влияние вида и качества газообразователей, вяжущего, заполнителей и технологич. параметров. Указывается, что величина усадки ЯБ может быть уменьшена применением автоклавной обработки или же, по предложению Грюна, добавлением небольшого кол-ва гипса. Длительность выдерживания неавтоклавных ЯБ достигает 70—90 суток. Прочность автоклавных ЯБ при сжатии  $\sim 2$  раза выше прочности неавтоклавных бетонов. Шведские фирмы производят газобетон с об. в. 0,4—0,6  $\text{т}/\text{м}^3$  и прочностью при сжатии 30—80  $\text{кг}/\text{см}^2$ . Перечисляются факторы, влияющие на прочность ЯБ и приводятся данные о прочности ЯБ при различных объемных весах, о величине коэфф. теплопроводности, степени огнестойкости, звукоизоляции.

Е. Штейн

**9083. Физическая структура и инженерные свойства бетона.** Пауэрс (The physical structure and engineering properties of concrete. Powers T. C.),

пути  
сек.,  
ный в  
дится  
/сек.  
Штейн  
е при  
т же  
entro-  
Апп.  
рез.  
а ме-  
среде  
— Ве  
точке,  
оается  
го де-  
гичка,  
и забе-  
рочива-  
ния для  
прива-  
ности  
х а й-  
бетон,

с при-  
дина-  
лабор.  
ежная  
сти и  
Уста-  
марок  
звукот-  
нать  
ого це-  
р-ров  
гально,  
щесия  
и про-  
енение  
орских  
много-  
раз-  
корость  
следует  
Штейн  
Новая  
26—28  
НВ) по  
лиание  
запол-  
ся, что  
приме-  
едложе-  
гипса.  
НВ до-  
лавных  
сти не-  
зависит  
и сжа-  
яющие  
сти ЯВ  
коэфф.  
онизоля-  
Штейн  
войства  
and en-  
Т. С.),

Cement, Lime and Gravel, 1956, 30, № 10, 514—525 (англ.)

Приведены графики, показывающие зависимость прочности бетона от соотношения в нем объема геля к пространству, им занимаемому. Эта зависимость оказывается справедливой независимо от различия состава бетона и его возраста. Тесто может содержать пространство, наполненное не только гелем, но и воздухом. Влияние содержания воздуха в тесте и бетоне аналогично влиянию воды. Увеличение содержания воздуха в тесте оказывает такое же влияние, как увеличение пористости теста. Объемные изменения бетона связаны с потерей образцами воды или с насыщением их водой. Если т-ра изменяется после того, как достигнуто равновесие между водой в порах геля и капиллярных порах, то происходит перемещение воды из пор геля в поры капилляров и, наоборот, до достижения нового равновесия. Водопроницаемость цементного теста зависит от проницаемости геля и капилляров и является функцией, зависящей от соотношения между гелем и капиллярами. Приведены графич. данные, характеризующие зависимость водопроницаемости теста от капиллярной пористости, полученные для различных цементов и в различном возрасте. Изменение водопроницаемости для одного и того же цемента со временем огромно. Приведены цифровые данные, показывающие изменение водопроницаемости от начала приготовления цементного теста до 24-суточного твердения. Для сопоставления приведены данные о водопроницаемости различных пород (плотных пород, кварцевого диорита, мрамора, гранита, песчаника). Морозостойкость бетона может быть повышена путем увеличения содержания в нем воздуха. Приведены данные, характеризующие объемные изменения цементного теста, приготовленного при  $B/C = 0,65$ , подвергнутого замораживанию при различных т-рах. Это тесто не содержало воздуха, оно было приготовлено в вакууме. Качество бетона определяется структурными свойствами цементного теста. Следует ожидать, что вода в бетоне будет постоянно в движении, так как на геле будут отражаться изменения во влажности, давлении, т-ре и напряжениях. До тех пор, пока имеются эти различные условия, некоторые части структуры бетона находятся почти в постоянном состоянии текучести. В этом их состоянии добавочные напряжения вызывают движение, что вызывает явления деформации ползучести бетона. Другой вид деформаций ползучести обусловлен передвижением воды из одного места в другое, что приводит к усадке бетона в месте, откуда вода удалась, и к разбуханию в месте, куда она пришла. Все особенности поведения бетона объясняются его колл. структурой.

П. Зильберфарб  
9084. О морозостойкости бетонов. Орт (De la gé-livité des bétons. La suppression en est-elle possible? Orth J.), Techn. mod.-constr., 1956, 11, № 6, 163—172 (франц.)

Рассмотрено влияние вида цемента (Ц), заполнителя (З), добавок и режима замораживания на морозостойкость бетона (Б). Эти вопросы являются частью исследования, предпринятого в 1953 г. в связи со строительством больших плотин. Для оценки качества Б использовался метод испытания образцов без разрушения. Установлено, что при скорости распространения звука  $< 2500$  м/сек предел прочности Б на растяжение равен нулю. Число циклов замораживания и оттаивания при испытании Б составило 100—300. Происхождение Ц оказывает очень большое влияние на морозостойкость Б. Тонкомольтые шлаковые Ц, содержащие  $\geq 30\%$  шлака, дают во всех случаях морозостойкий Б. Приведены данные о влиянии расхода Ц в пределах 150—450 кг/м<sup>3</sup> на морозостойкость Б при испытании до 100 циклов. Б с расходом Ц 150—215 кг/м<sup>3</sup>

не выдержали более 40 циклов замораживания и оттаивания. Изучалось влияние содержания воды и формы З. Большое значение имеет сцепление цементного камня с З и объемные коэфф. З. Сцепление цементного камня с З зависит как от свойства Ц, так и от свойств З. Изучалось влияние непрерывной и прерывистой гранулометрии на морозостойкость Б. Применение каменного З с прерывистой гранулометрией ухудшает морозостойкость Б. Что касается влияния макс. размера каменного З и пылевидных фракций, автор не пришел к окончательному выводу. Он указывает, что в случае применения Ц, склонных к водоотделению, необходимо ограничивать макс. размер каменного З. Если песок имеет удовлетворительную форму зерен и хорошо сцепляется с цементным камнем, можно допустить некоторое кол-во очень мелкой фракции в песке. И. Смирнова  
9085. К вопросу об оценке предела прочности бетона при сжатии. Куйо, Шартанья (Au sujet de la prévision de la résistance à la compression des bétons. Couillaud Edith, m-lle, Chartagnat Jean), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 21, 2505—2507 (франц.)

Предложена эмпирич. ф-ла для расчета прочности бетона в возрасте 90 дней по известной прочности в 7-дневном возрасте. Ф-ла проверена для бетонов на нескольких цементах, в том числе на доменном, шлаковом и глиноземистом.

И. Смирнова  
9086. Новый метод определения прочности бетона на растяжение. Целгер (Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Betonzugfestigkeit. Zelger Cölestin), Beton-und Stahlbetonbau, 1956, 51, № 6, 139—140 (нем.)

Под действием равномерно распределенных сил на бетонный цилиндр в последнем возникают раскалывающие силы, приводящие к разрыву в плоскости нагрузки (ввиду неровности боковой поверхности нагрузка передается от плит через прокладки шириной  $\leq 0,1$  диам. цилиндра). Разрушающее растягивающее напряжение вычисляется по ф-ле  $\sigma = (2/\pi)(Pl/dl)$ , где  $p$  — нагрузка,  $d$  — диаметр и  $l$  — длина цилиндра.

И. Мушлин  
9087. Бетон — аллотропный материал. Мерсер (Concrete an aelotropic material. Mercer L. Boyd), Commonwealth Engr, 1956, 43, № 6, 183—188 (англ.)

Бетон, являясь аллотропным материалом, имеет прочность на сжатие в направлении укладки его на 10—20% выше, чем в направлении, перпендикулярном укладке. Отношение прочности на сжатие в направлении укладки бетона к прочности на сжатие в направлении, перпендикулярном укладке, может изменяться в зависимости от вида и размера частиц заполнителя. Бетонные образцы в виде кубов благодаря тому, что они испытываются в направлении, перпендикулярном к направлению укладки бетона, больше отражают действительную прочность бетона, чем образцы, изготовленные в форме цилиндров.

В. Горшков  
9088. Инъектирование с применением активных наполнителей. Семелас (Intrusion prepart processes. Sémelass A.), Ingenieur (Nederl.), 1956, 68, № 26, Вт. 55—Вт. 61 (англ.)

Для инъектирования применяется р-р, состоящий из цемента, тонкого наполнителя Альфизиль и спец. хим. добавки. Песок применяется, если это допускается размером заполняемых пор. Тонкость помола наполнителя характеризуется уд. поверхностью 4000—6000 см<sup>2</sup>/г. Он состоит из аморфного SiO<sub>2</sub> и реагирует с CaO, выделяющейся при твердении цемента. В зависимости от заданной конечной прочности р-р Альфизиль заменяет 30—60% цемента. Хим. добавка вводится в кол-ве 1% по весу сложного вяжущего. Она настолько уменьшает вязкость р-ра, что последний можно нагнетать

на расстояние до 600 м. Препак-бетон изготавливается нагнетанием снизу цементно-песчаного р-ра в заранее уложенный крупный заполнитель. Состав р-ра (в кг): цемент 100—200, Альфаил 200—100, песок 300—500, В/Ц = 0,4—0,5. Прочность р-ра в годичном возрасте 35—920 кг/см<sup>2</sup>. Усадка бетона при измерении в течение 1200 суток была близка к нулю, морозостойкость значительно больше, а водонепроницаемость в 5 раз выше, чем обычного бетона. Расход цемента на 1 м<sup>3</sup> бетона на 30—60% ниже, чем обычно, и соответственно повышение т-ры в бетонном массиве на 20—60% меньше. Препак-бетон применяется при сооружении плотин, бетонировании густоармированных конструкций, опор мостов, при подводном бетонировании, нагнетании за обделку тоннелей и бетонировании ограждений для ядерных реакторов. Всего при бетонировании 34 опор было уложено 342 000 м<sup>3</sup> бетона. Некоторые опоры на 60 м погружены в воду. Инъекционные р-ры применяют при ремонте сооружений, укреплении оснований и при изготовлении набивных свай. Прочность бетона свай доходит до 325 кг/см<sup>2</sup> при гравийно-песчаном грунте, в который нагнетают 38% р-ра. Длина свай diam. 305 мм доходит до 18 м. И. Смирнова

#### 9089. Современное состояние технологии бетона.

Применение добавок. Домшейт, Шольц (Der heutige Stand der Betontechnologie unter besonderer Berücksichtigung der Zusatzmittel. Dom-scheit Erich, Scholz Hans), Betonstein-Ztg., 1956, 22, № 6, 305—313 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассматривается влияние качества заполнителей и состава бетона (Б) на его физ.-мех. свойства. В частности, указывается, что изменение прочности Б прямо пропорционально изменению расхода цемента в кг/м<sup>3</sup> Б. При изменении зернового состава заполнителей прочность Б может уменьшиться вдвое. При увеличении крупности заполнителя с 30 до 100 мм расход цемента может быть уменьшен на 50 кг/м<sup>3</sup> Б. При увеличении водосодержания от 6 до 10% прочность Б может уменьшиться вдвое. Отмечается, что дефекты зернового состава и избыточное водосодержание не могут быть компенсированы увеличением расхода цемента. Кол-во цементной «пасты» (цемента, воды и частиц песка < 0,2 мм) должно быть не меньше объема пустот в заполнителях. Содержание «пасты» должно быть по Хуммелю  $\geq 400$ —450 кг/м<sup>3</sup> бетонной смеси. При определении плотности Б можно считать, что цемент при твердении присоединяет в среднем 20% воды. Рекомендуется применение заполнителей прерывистого зернового состава. Пластифицирующее действие некоторых добавок объясняется уменьшением поверхностного натяжения воды и ее лучшим распределением в бетонной смеси. Указывается на ряд преимуществ воздухововлекающих добавок, и, в частности, на то, что микропузырьки воздуха заменяют часто отсутствующие в песке частицы < 0,2 мм. Повышение морозостойкости Б объясняется буферным влиянием воздушных пузырьков, воспринимающих на себя кристаллизационное давление замерзающей воды. Рекомендуется применение комбинированных добавок. Применение различных добавок особенно желательно при наличии прерывистого зернового состава заполнителей; использование воздухововлекающих добавок обязательно при дорожном строительстве. Указывается на нецелесообразность применения добавок при изготовлении прессованных или сильно трамбованных изделий. При изготовлении легковесных изделий рекомендуется применение вибрирования, разжижающего бетонную смесь, а также воздухововлекающих добавок. Е. Штейн

9090. Шлаковая пемза как легкий заполнитель в бетоне. Срникий (Strusková pemza jako lehčejší výplň do betonu. Srnský Ladislav),

Pozemní stavby, 1955, 3, N 11, 441—444 (чеш.; рез. русс., нем.)

Прочная шлаковая пемза изготавливается из кислых доменных шлаков, доменные шлаки с повышенным содержанием MgO дают пемзу с неправильным распределением пор с об. в. > 1000 кг/м<sup>3</sup>. Приведены данные о зависимости прочности при сжатии и водопоглощения шлаковой пемзы от об. веса. С увеличением длительности хранения после пропаривания прочность при сжатии и об. вес образцов растет, причем до 3 суток резко, а затем медленно. Д. Шапиро

9091. Метод определения теплоты гидратации в пустотелых настилах. Раструп (Beregning af temperaturforløbet i hulstensdaek under haerdning. Raststrup Erik), Beton og jernbeton, 1956, 8, № 1, 62—69 (дат.; рез. англ.).

См. также РЖХим, 1956, 20048.

9092. Бетонная черепица. Магнуссон (Beton-glakpannor — ett «nytt», takmaterial med gamla anor. Magnusson Ivar), Cement och betong, 1956, 31, № 2, 68—75 (швед.; рез. англ.)

Описаны состояние произ-ва черепицы в различных странах, технологич. процесс, даны характеристики готовой продукции и технико-экономич. показатели. И. Смирнова

9093. Бетон на битуме, термакадам, бетон на гудроне (Bétons bitumineux — tarmacadam — bétons goudronneux), Monit. trav. publics et bâtim., 1956, 53, № 17, 32—33, 35, 37 (франц.)

Приведены способы оценки пригодности бетона на битуме при замене битума со стандартной пенетрацией другим битумом. Рассмотрен способ определения соотношения кол-ва двух битумов с различной пенетрацией для получения битума с заданной пенетрацией. Описаны основные свойства бетона на гудроне и термакадама и дана их сравнительная характеристика.

И. Смирнова  
9094. Применение автоклавной обработки при изготовлении сборного бетона и железобетона. Волженский А. В., Буров Ю. С., Бетон и железобетон, 1956, № 8, 277—280

Описаны свойства автоклавированных и твердевших в нормальных условиях бетонов. Бетон изготавливали на шести цементах различного минералогич. состава. Автоклавная обработка значительно увеличивает скорость твердения бетона и дает возможность после пропаривания получать бетон, прочность которого примерно равна  $R_{28}$  бетона нормального твердения. При введении вместо части цемента тонкомолотого песка прочность пропаренного бетона значительно увеличивается. При расходе клинкерного цемента 170—250 кг/м<sup>3</sup> бетона можно за счет добавки тонкомолотого песка увеличить прочность бетона на 30—70% или до 50% клинкера заменить тонкомолотым песком без снижения прочности бетона. Применяя автоклавную обработку бетона, можно на мелкозернистом каракумском песке получать бетоны, прочность которых в 1,5—2 раза выше прочности бетона нормального твердения. Автоклавная обработка особенно эффективна для бетонов на белитовых и смешанных цементах, а также бетонов на отвалных металлургич. шлаках и на золах. После автоклавной обработки бетоны на смешанном вяжущем (50% молотой известки-кипелки и 50% молотого песка) имеют прочность, равную 100—160% прочности бетона нормального твердения с тем же расходом клинкерного цемента. Мелкозернистые известково-песчаные бетоны после автоклавной обработки при расходе смешанного вяжущего (молотая негашеная известь и молотый песок в соотношении 1 : 1) 400—500 кг/м<sup>3</sup> имеют примерно такую же прочность, как и цементные бетоны нормального твердения с расходом портланд-цемента 300—400 кг/м<sup>3</sup>. Автоклавированные цемент-



ные бетоны обладают повышенной морозостойкостью. Автоклавированные бетоны на молотой негашеной извести выдержали >100 циклов замораживания и оттаивания, тогда как такие же бетоны на гидратной извести разрушились через 15—25 циклов. Наиболее экономически целесообразно выдерживать изделия при максим. т-ре и давл. 8—15 атм в течение 4—8 час.

И. Смирнова

9095. Изготовление и применение во Франции различных предварительно напряженных строительных деталей из керамики и бетона. Шарьер (Fabrication et utilisation des différents types d'éléments de construction en terre cuite et béton précontraints fabriqués en France. Charrière J.), Ind. céram., 1956, № 473, 58—60 (франц.)

Керамика, применяемая в сочетании с бетоном, имеет  $R_{св} \geq 350 \text{ кг/см}^2$ ,  $R_{раст} \geq 100 \text{ кг/см}^2$ ,  $E \geq 210000 \text{ кг/см}^2$  и обладает хорошим сцеплением с бетоном. Керамические детали из керамики в сочетании с бетоном изготавливают во Франции в 3-х дозах. Они выпускают плиты перекрытий и стеновые панели. В качестве арматуры для напряжения служит проволока диам. 3,2—5 мм. На проволоку нанизываются пустотелые керамич. элементы и производится ее натяжение до 120 кг/мм<sup>2</sup>, а затем в пустоты заливается цементный р-р. Натяжение арматуры снимается через 2—4 суток.

И. Смирнова

9096. Трещинообразование в железобетонных изгибаемых элементах. Кларк (Cracking in reinforced concrete flexural members. Clark Arthur P.), J. Amer. Concrete Inst., 1956, 27, № 8, 851—862 (англ.)

На балках изучали трещины, расположенные нормально к растягивающим усилиям, которые возникают при приложении нагрузки. Наблюдалось расположение трещин и их протяженность, измеряли расстояние между трещинами и их ширину. Напряжения в арматуре устанавливали с помощью датчиков сопротивления. Элементы различной ширины и балки различной высоты и пролета с различной арматурой и процентом армирования испытывали под нагрузкой. Измерение ширины трещин производили в той части образца, где изгибающий момент был постоянным. Приведены подробные табличные данные результатов испытаний, дана ф-ла для расчета ширины трещин.

И. Смирнова

9097. Некоторые вопросы трещинообразования в легком железобетоне. Балавадзе В. К., (მსუბუქი რკინაბეტონში ბზარწარმოქმნის ზოგადი საკითხი. ბალავაძე ვ. კ., საქ. სსრ მეცნ. აკად. მოამბე, Сообщ. АН Груз ССР, 1956, 17, № 4, 329—336 (русс., груз.))

Излагаются результаты работ, послужившие для установления диаграммы деформаций легких бетонов на природных легких заполнителях (туф, пемза, спонголит) при осевом растяжении и изгибе.

Е. Штейн

9098. Ускорение процесса автоклавного твердения изделий из цемента путем введения кристаллических затравок. Бутт Ю. М., Тр. Моск. хим.-тех. ин-та, 1956, № 21, 144—146

Исследовалось влияние кристаллич. затравок (КЗ) на прочность цементных р-ров жесткой консистенции состава 1 : 3 из портландцемента (П), песчаного П и пуццоланового П. КЗ изготавливали из цементного теста, которое твердело во влажной среде один сутки, затем пропаривалось под давл. 8 атм в течение 8 час. Затравки измельчали до получения остатка на сите № 0085 ≤ 10%. Затравки дозировали в кол-ве 0,5 и 1% к весу цемента. Образцы цементных р-ров с затравками подвергали пропариванию при 8 атм в течение 8 час. КЗ весьма эффективны при автоклавировании твердеющих песчаного и пуццоланового П и не оказывают

положительного влияния при автоклавировании твердеющего П. При водн. режиме твердения до 28 суток КЗ не повышали прочности исследованных цементов.

И. Смирнова

9099. Влияние химической природы заполнителя на прочность портландцементных растворов, подвергшихся автоклавированию. Торвальдсон, Байерс (Effect of chemical nature of aggregate on strength of steam-cured portland cement mortars. Thorvaldson T., Byers A. R.), J. Amer. Concrete Inst., 1956, 27, № 7, 771—780 (англ.)

Р-ры состава 1 : 4 (В/Ц = 0,72) по объему изготовляли на портландцементе с различным содержанием  $C_3S$  (33 и 41%) и  $C_2S$  (41 и 30%) и на заполнителях различного минералогич. состава. Всего было испытано 30 различных горных пород и минералов. Образцы твердели в автоклаве при 150° в течение 24 и 48 час. и в нормальных условиях. Затем определяли предел прочности образцов на растяжение. Установлено, что хим. природа заполнителей оказывает значительное влияние на прочность автоклавированных образцов и меньшее влияние на прочность образцов нормального хранения. Цемент с умеренно низкой величиной отношения  $C_3S : C_2S$  может дать лучшие результаты при непродолжительной пропарке и снижении прочности при более длительном пропаривании. Это снижение проявляется более отчетливо при использовании заполнителей с малым содержанием свободного кремнезема.

И. Смирнова

9100 К. Химия кремния и физическая химия силикатов. Пер. с русс. Евстропьев К. С., Торопов Н. А. (Chemie křemíku a fyzikální chemie silikátů. Jevstropjev K. S., Tоропов N. A.), Z. ruš. Praha, SNTL, 1956, 371, (2) s., il., 22,80 Kčs (чеш.)

9101 К. Технология основных материалов для предварительно изготавливаемых элементов строительных конструкций. Собанский (Technologia materiałów podstawowych dla prefabrykacji. Sobański Henryk. Warszawa, Wydawn. Budown. i Architekt., 1954, 366 s., il., 20,50 zł.) (польск.)

9102 К. Железобетонные сооружения. Капитальные сооружения (鉄筋コンクリート構造. 基礎構造. 同大系編集委員編. 建築學大系. 彰研社, 520 頁, 1300 圓. Сёкоку-ся, 1955, 520 стр., 1300 пен) (япон.)

9103 К. Новые железобетоны. Кавагучи (新製鉄筋コンクリート. 川口輝夫. オーム社, 207頁, 320 圓. Ому-ся, 1955, 208 стр., 320 пен) (япон.)

9104 Д. Автоклавный термоизоляционный пенобетон (исследования, производство и применение в теплосетях). Крашенинников А. Н. Автореф. дисс. канд. техн. н., Инж.-стройт. ин-т, Л., 1956

9105 П. Производство извести. Масуно (石灰の製造方法. 増野和平), [増野石灰工業株式會社, Kashiwano Sekkai Kogyo Kabushiki Kaisha], Япон. пат. 1575, 9.03.55

Патентуется в качестве горючего при произ-ве извести применение р-ра или смеси тяжелых масел с  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ ,  $CHCl_2$ ,  $CHCl$ ,  $CH_2Cl$ . При сгорании этой смеси в результате самоокисления или же парообразования образуется хлор или же газ  $HCl$ . Так, напр., при использовании смеси масла с  $CCl_4$  происходит следующая р-ция:  $CCl_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4HCl$ . Образование хлора или же газа  $HCl$  снижает т-ру разложения  $CaCO_3$ , восстанавливает окись Fe, содержащуюся в известняке, способствует образованию хлорида Fe, повышает степень чистоты извести и ее белизну.

З. Завьялов

9106 П. Метод производства карбоната натрия или мелоподобного материала. В а ш а т к о, К р и ж а н

(Method of manufacturing calcium carbonate or a chalk like material. V a s a t k o J., K r i z a n V.). Англ. пат. 733418, 13.07.55

Осадок, получаемый во время очистки сахарных р-ров при помощи извести или двуокиси углерода, разделяется на разные фракции отмучиванием. Вода отделяется фильтрацией или центрифугированием и дается выход очищ.  $\text{CaCO}_3$ . Осадок сухой, влажный или в виде суспензии может быть отделен, если это необходимо, до или после, а также одновременно с отмучиванием при применении в качестве отбеливающих агентов хлорной или хлористой извести. Осадок от карбонизации до отмучивания можно поджечь, чтобы удалить органич. в-ва при т-ре ниже т-ры диссоциации  $\text{CaCO}_3$ . В приведенном примере осадок от карбонизации отделяли отмучиванием и разделяли на 14 фракций, из которых 2-я и 3-я фракции пригодны для произ-ва чистого  $\text{CaCO}_3$ , а фракции 3—5—для произ-ва мелоподобных в-в, причем органич. в-ва служили связующими в-вами. 1-я фракция была самой тяжелой.

П. Зильберфарб

**9107 П.** Изготовление искусственного мрамора с применением стеклянной крошки. Я м а м о т о (硝子片を混せる特殊人造石の製造法. 山本恒太郎), 株式会社山本大理石工業所, Kabushiki Kaisha Yamamoto Dairiseki. Япон. пат. 888, 12.02.55

К смеси из белого цемента и каменной крошки добавляют небольшое кол-во окиси Ti, силиката Mg и тот или другой краситель. Все это замешивают на воде и разливляют в форму. Затем берут крошки стекла размером 3—10 мм и белый цемент и замешивают в пропорции 3 : 1. К этой смеси добавляют некоторое кол-во окиси Ti и силиката Mg и все это вновь хорошо перемешивают. Затем к полученной смеси вновь добавляют растворимое стекло, смолу, гипс, NaOH,  $\text{PbO}$ , свинцовые белила и олифу (всего ~3% от общего кол-ва), все это замешивают на воде и тщательно перемешивают. Полученную массу наносят тонким слоем на блоки искусств. камня, о которых было сказано в самом начале. Эти блоки с нанесенной на них пленкой оставляют в покое под давлением в течение 48 час. Затем поверхность камня шлифуется и в результате получается прочный неподдающийся выветриванию искусств. мрамор с красивой блестящей поверхностью. З. Завьялов

**9108 П.** Производство гипса. М у р а к а м и, Х о р и (石膏の製造方法. 村上恵一, 堀省一郎). Япон. пат. 2616, 21.04.55

На  $\text{CaCO}_3$  воздействуют в присутствии воды  $\text{SO}_2$  или же другим каким-либо газом, содержащим  $\text{SO}_2$ , в результате получают суспензию  $\text{CaSO}_3$  или  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ . В случае необходимости ее нейтрализуют известью и получают  $\text{CaSO}_3$ . Полученную суспензию нагревают до 80—100° и пропускают через распылительный диск, затем вдувают кислород и получают дешевый высококачеств. гипс. Если в этом случае т-ра будет все время поддерживаться >100°, то получим полуводн. гипс, если же т-ра будет поддерживаться >200°, то получим  $\text{CaSO}_4$ . З. Завьялов

**9109 П.** Штукатурные гипсовые составы. Г а д с д о н (Plaster of paris compositions. G a d s d o n W.). Англ. пат. 715337, 15.09.54

Состав, пригодный для заполнения отверстий в оштукатуренных стенах, состоит из штукатурного гипса, 5 об. % слюдяной пыли, 1/300 ч. дубильной к-ты и воды до нужной пластичности. В. Шацкий

**9110 П.** Получение промышленных шламов с пониженной влажностью. Д и д (Process for the production of industrial slurries of reduced moisture content in relation to viscosity. D i e t z K a r l) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. США 2709661, 31.05.55

Патентуется способ понижения влажности сырье-

вого шлама в произ-ве цемента путем добавления к шламу 0,003—0,1% по весу полифосфата щел. металла.

И. Михайлова

**9111 П.** Производство цементной пенообразующей смеси. Судзуки (セメント起泡混和剤製造法. 鈴木信一). Япон. пат. 282, 20.01.54

Порошок алюмината Na или алюмината K смешивают с порошком кремния, полученную смесь смешивают с р-ром таких органич. р-рителей, как каменноугольная и другие смолы, и приготавливают густую пасту. Затем р-ритель выпаривают, а оставшуюся после выпаривания р-рителя твердую массу дробят и получают цементную пенообразующую смесь. Так как алюминат K лучше подвергается гидролизу, чем алюминат Na, то образующийся при этом KOH обладает более ярко выраженными щел. свойствами, чем NaOH, поэтому KOH лучше вступает в р-цию с Si. В тех случаях, когда рассчитывают на быструю р-цию пенообразования, следует применять алюминат K. Пример: смесь из 100 ч. алюмината Na и 30 ч. порошка кремния замешивают на 30%-ном р-ре бензола, полученном из каменноугольной смолы (или же из других смол), просушивают и дробят. Добавляют 0,2% этой смеси и 40% воды к цементу и получают затвердевший цемент, пористость которого составляет 70%. При добавлении настоящей смеси к растворимому стеклу можно получить высокопористый силикат. З. Завьялов

**9112 П.** Способ изготовления формованных изделий из цемента гидравлического твердения или раствора. Сталаз (Processes for the production of formed articles of hydraulic cement or mortar. Stulz W.). Англ. пат. 722060, 19.01.55

Смесь, состоящая главным образом из природного или искусств. кремнеземистого материала и извести в качестве активатора, выжимается из пресса. При использовании в качестве активного кремнеземистого материала тонкомолотых гранулированных шлаков активатор вводить не нужно. Для уменьшения пластичности массы можно вводить песок. Обжиг материала не требуется. И. Смирнова

**9113 П.** Усовершенствование изготовления цветных цементных плиток, покрытых газзурью. Леруа (Perfectionnements à la fabrication des carreaux de ciment glacés et colorés). L e r o u M a u r i c e [Le Carrelage du Maroc]. Франц. пат. 1095271, 31.05.55. [Rev. mater. constr. et trav. publics., 1955, № 480, 37-D (Франц.)]

Плитки состоят из облицовочного слоя на основе глиноземистого цемента, кварцевого песка, красителя, силикагеля и силициловой к-ты и заполнителя на основе портландцемента и песка. И. Смирнова

**9114 П.** Способ и аппарат для обработки газом движущегося слоя веществ, подобных клинкерам (Procédé et appareil de traitement d'une couche mouvante de matières telles que des clinkers, au moyen d'un gaz) [F. L. Smidth Co. A.S.]. Франц. пат. 1062562, 26.04.54. [Rev. mater. constr. et trav. publics., 1954, № 470, 42-D (Франц.)]

Система, примыкающая к холодильнику с решеткой, дающая возможность использовать в качестве затвора для охлаждающего воздуха мелкие зерна клинкера, которые прошли через отверстия решетки. И. Смирнова

**9115 П.** Производство легкого заполнителя бетона. Уэмура, Цумура, Тюдод, Хорин (コンクリート用軽量骨材の製造法. 植村次郎, 津村宗治, 中堂昭, 堀井正雄) [大阪薬業セメント株式会社, Osaka Yogyo Semento Kabushiki Kaisha]. Япон. пат. 3237, 14.05.55

В качестве легкого заполнителя для бетона патентуется обожженный при 1100—1200° молотый диабазовый туф. З. Завьялов

9116 П. Способ изготовления сборных плит, облицованных керамикой, мозаикой и др. (Procédé de fabrication de dalles préfabriquées avec revêtement incorporé de grès cérame, mosaïque ou similaire, et produits obtenus) [Carrelages Centre et Bretagne]. Франц. пат. 1103043, 28.10.55 [Ind. céram., 1955, № 470, d16 (франц.)]

Способ дает возможность вводить в бетонную смесь керамич. элементы без последующего трамбования и шлифования, а также изготовлять тонкие элементы, в которых облицовка является несущей нагрузкой. Керамич. элементы наклеивают на бумагу и раскладывают в форме, в которую затем заливается пластичная бетонная смесь. Н. Смирнова

9117 П. Центирующие материалы, содержащие асбесты и сланцевый порошок, и сформованные из них листы. Блейк (Cementitious material containing asbestos and slate flour, and sheets formed therefrom. Blake C. L.). Англ. пат. 724597, 23.02.55. Смесь сланцевого порошка, портландцемента и асбестовых волокон в пропорции 47 : 35,3 : 17,7 увлажняется, затвердевает и превращается в порошок. Этот порошок в кол-ве 20% добавляется к смеси сланца, цемента и асбеста (37,6 : 28,24 : 14,16). Вся смесь увлажняется, формуется и затвердевает. В воду можно вводить NaCl. П. Зильберфарб

9118 П. Способ производства износостойких и прочных контактных масс. Гротхусе (Verfahren zur Herstellung von abriebfesten und haltbaren Kontaktmassen. Grotthus Johann von) [Ges. für Linde's Eismaschinen A.-G.]. Пат. ФРГ 938909, 9.02.56

Способ произ-ва износостойких и прочных контактных масс при использовании в качестве связующего в-ва (В) коллоидальной кремниевой кислоты, смешиваемой при добавлении асбеста с порошкообразным контактным В, с водой или р-ром контактного В. Из полученной пасты формуют изделия, упрочняемые путем обжига. В процессе обжига, проводимого в газовой среде, чередуются процессы восстановления и окисления. В качестве основного контактного В применяется порошкообразная технич. SiO<sub>2</sub> в кол-ве 10—20% от веса кремнезема, предварительно пропитанная р-рами солей Со или Ni при добавлении примерно равного кол-ва асбеста. SiO<sub>2</sub> может быть заменена MnO, пропитанной р-ром соли Со. При использовании SiO<sub>2</sub> возможно применение в качестве связующего в-ва оксидов пиррофорных металлов. Возможно также сочетание CuO с SiO<sub>2</sub>, асбестом и окисями пиррофорных металлов. Е. Штейн

См. также: Гидратация силикатов 7474. Термич. диссоциация доломитов 7473. Анализ минерал. сырья 8441, 8549. Техн. безопасн. 10715.

## ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

Редактор В. Г. Фастовский

9119 П. Производство кислорода или воздуха, обогащенного кислородом. Бингем, Гресни (Production of oxygen or oxygen-enriched air. Bingham M. C., Gresney F. C.). Англ. пат. 732818, 29.06.55

Способ основан на преимущественной абсорбции кислорода из воздуха некоторыми жидкостями — водой, изопропиловым спиртом, уайтспиритом. Предварительно воздух подвергается очистке от пыли, CO<sub>2</sub>, влаги и сжимается. Неабсорбированный газ частично направляется в детандер, где расширяется и при этом охлаждается; холодный газ используется для охлаж-

дения жидкости после того, как произведено выделение из нее растворенного воздуха, обогащенного кислородом. Ю. Петровский

## ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Редактор М. И. Лапшин

9120. Определение жесткости воды методом Бутрона-Будэ. Моргантини (Studio tensiometrico del metodo di Boutron-Boudet. Morgantini Marcello), Chimica, 1954, 30, № 12, 413—414 (итал.)

Исследовалось изменение поверхностного натяжения водн. р-ров, с различной конц-ией Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> при титровании их р-ром мыла. З. Бобьер

9121. Определение БПК с применением повторного аэрирования. Элмор (Determination of B. O. D. by a reaeration technique. Elmore Harold L.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, 27, № 9, 993—1002 (англ.)

Предлагаемый метод применим к исследованию рек и других водоемов, в которых БПК<sub>5</sub> не превышает 25 мг/л. Исследуемую пробу воды в бутылки (4—12 л) насыщают воздухом, перемешивают и разливают сифоном в несколько склянок. В одной из них определяют растворенный O<sub>2</sub>, остальные склянки и бутылку с оставшейся пробой помещают в термостат (20°). В склянках периодически определяют растворенный O<sub>2</sub> и, когда конц-ия его понизится до 2 мг/л, содержимое оставшихся склянок сливают в бутылку, аэрируют жидкость и снова наполняют ею склянки. Описанные манипуляции повторяют в течение периода, за который хотят определить БПК. При максим. величине последнего (25 мг/л) для определения БПК<sub>5</sub> необходим объем пробы в 4 л, для определения БПК<sub>20</sub> 12 л. Точность определения ~1,5 мг/л O<sub>2</sub>. Описан прибор «реаэратор», механизмирующий необходимые при определении процессы. Преимущества метода — устранение необходимости разведения и связанных с ним ошибок, недостатки — потребность больших объемов проб воды. Н. Ваксберг

9122. Сравнительное изучение методов определения БПК путем разведения и по Варбургу. Ли, Осуолд (Comparative studies of the dilution and Warburg methods for determining B.O.D. Lee Edwin W., Oswald William J.), Sewage and Industr. Wastes, 1954, 26, № 9, 1097—1108 (англ.)

Установлено, что величина полного БПК первой стадии при определении по методу Варбурга (МВ) (Sewage and Industr. Wastes, 1948, 20, № 2, 202) в среднем на 15% выше, чем при определении стандартным методом разведения (СМР). Константы скорости БПК в этих условиях примерно одинаковы (при t-ре 25°). Малая буферность р-ра при работе по МВ может привести к увеличению pH и вследствие этого к задержке нитрификации. Поэтому для разведения следует применять воду с высокой буферностью. При высоком pH исходной сточной воды (СВ) и недостаточном кол-ве микроорганизмов окислительный процесс в МВ начинается с запаздыванием. Поэтому при исследовании стерильных промышленных СВ в пробу нужно добавлять повышенное кол-во бытовой СВ. Для массовой текущей работы, когда требуется получить только одно значение БПК, более удобен СМР; если же нужно иметь ряд значений БПК, то целесообразнее работать МВ. Воспроизводимость результатов по МВ лучше, чем по СМР: расхождения между параллельными определениями соответственно составляют ≤5% и ≤10%. Н. Ваксберг



**9123. Определение анионоактивных детергентов в природных и сточных водах. Лонгуэлл, Манис** (Determination of anionic detergents in sewage, sewage effluents and river waters. Longwell J., Maniess W. D.), Analyst, 1955, 80, № 948, 167—171 (англ.)

Метод основан на экстракции  $\text{CHCl}_3$  комплекса, образуемого анионоактивными детергентами (I) с метиленовым голубым (II). Для устранения мешающего влияния ионов минер. солей экстракция проводится в шел. среде, а экстракт промывается кислым р-ром II. Пробу (содержащую 20—100  $\gamma$  I) разбавляют до 100 мл, добавляют 10 мл р-ра шел. фосфата (10 г  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  растворяют в воде, прибавлением  $\text{NaOH}$  доводят pH до 10 и разбавляют до 1 л), 5 мл нейтр. р-ра II (0,35 г II растворяют в 1 л воды) и 15 мл  $\text{CHCl}_3$ . Встряхивают и обрабатывают экстракт смесью 110 мл воды и 5 мл кислого р-ра II (0,35 г II растворяют в 500 мл воды, добавляют 6,5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и разбавляют до 1 л). Аналогично проводят повторную экстракцию и объединенные экстракты разбавляют  $\text{CHCl}_3$  до 50 мл. При наличии в воде сульфидов к испытуемой пробе добавляют 10 мл шел. р-ра фосфата и 2 мл разб.  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1:5); через 5 мин. разбавляют до 110 мл, приливают 5 мл нейтр. р-ра II,  $\text{CHCl}_3$  и далее поступают, как указано выше. Оптит. плотность экстракта измеряют при 650 мμ или с оранжевым фильтром илфрод № 607. Для построения калибровочной кривой пользуются разб. р-ром диоктилсульфосукцината Na. Т. Лунина

**9124. Санитарно-гигиеническая характеристика реки Западный Буг. Цабейшек, Козёровский, Малановский, Влодек** (Charakterystyka higieniczno-sanitarna rzeki Bugu. Cabaeszek Irena, Koziorowski Bohdan, Malanowski Zbigniew, Wlodek Stanislaw), Gaz. woda, techn. sanit., 1955, 29, № 2, 51—57 (польск.)

**9125. Исследования загрязнения реки Нотэце промышленными сточными водами (сточные воды содовой промышленности). Писингер, Червинская** (Badania nad zanieczyszczeniem Noteci przez ścieki przemysłowe (ścieki przemysłu sodowego). Pischinger E., Czerwińska I.), Przem. chem., 1956, 12, № 6, 340—347 (польск.; рез. рус., англ.)

**9126. Загрязнение открытых водоемов и водотоков сточными водами химической и коксохимической промышленности. Бонтанп** (Zanieczyszczenie wód otwartych przez ścieki. Przemysł kokso-chemiczny i chemiczny. Bontemps Stanislaw), Gosp. pod. rybna, 1956, 8, № 8, 6—7 (польск.)

**9127. Загрязнение рек фенольными сточными водами. Филь** (Die Verunreinigung der Flüsse durch Phenolabwässer. Viehl Karl), Gas- und Wasserfach., 1955, 96, № 4, 105—109 (нем.)

Приведены данные о загрязнении р. Плейссе в районе Борна, Бёлена и Лейпцига (фенолы до 27 мг/л; окисляемость до 800 мг/л), о составе сточных вод (СВ) коксохимич. заводов, установок газификации бурого угля и его гидрирования, а также о токсичных конц-ях отдельных компонентов СВ в отношении рыб и простейших организмов. Дана краткая характеристика практикуемых способов очистки СВ, в частности адсорбции вофатом и золой генераторов Винклера. С. Копобеев

**9128. Метод расчета кислородного и бактериологического режима водотоков. Акерлинд** (Water pollution's rule of three. Akerlindh Gunnar), Water and Sewage Works, 1954, 101, № 9, 412—417 (англ.)

**9129. Обработка вод горячих источников и рудничных вод с целью их использования. Миура** (温泉および 鉱山毒水と処理. 三浦彦 次郎), 化学工業,

Kagaku kōgō, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, 6, № 4, 315—318 (япон.)

**9130. Значение наличия в грунтовых водах щелочных бикарбонатов, нитратов и фосфатов. Шплитгербер** (Die Bedeutung des Vorhandenseins von Alkalibikarbonaten, Nitraten und Phosphaten als meist unbeachtete Bestandteile von Grundwässern. Splittgerber Arthur), Wasserwirtschaft-Wasser-technik, 1954, 4, № 5, 162—166 (нем.)

**9131. Влияние различных фенолов на органолептические свойства воды при обеззараживании ее хлором. Светлакова М. Н.**, Гигиена и санитария, 1955, № 2, 11—16

Исследовалась способность различных фенолов ухудшать органолептические свойства воды при хлорировании и определялись наиболее важные факторы, способствующие образованию в воде пахучих хлорфенолов. Установлено, что при pH 7 хлорфенольные запахи возникают при наличии в воде фенола и крезолов в конц-ях  $>0,001-0,005$  мг/л. Многоатомные фенолы, фенолы с разветвленными боковыми цепями и нафтолы не ухудшают органолептические свойства воды. Однако, при одновременном присутствии ацетона и толуола при pH  $\leq 7$  они также дают хлорфенольный запах. При pH  $> 7$  появления его не наблюдается. Э. Мингулина

**9132. Новый метод очистки воды. Карлстрём** (En ny vattenrenningsmetod. Karlström Adolf), Hyg. revy., 1955, 44, № 3, 111—120, 123 (швед.)

Описан метод флотации грубодисперсных примесей воздухом, вводимым в обрабатываемую жидкость и выделяющимся из нее при снижении давления. Первоначальная технологич. схема включала эжектирование воздуха водой, подаваемой на очистку, введение коагулятора и флотореагента, хлопьеобразование, флотацию. Продолжительность обработки  $\sim 30$  мин. В настоящее время работа проводится без флотореагента с применением воздушно-водяной эмульсии (ВВЭ). Для ее приготовления используется небольшая часть чистой жидкости и скатый воздух. При выходе жидкости из напорного сосуда после дроссельного вентили образуется стабильная ВВЭ, поступающая в коагулированную воду. Флотатор оборудован вертикально-осевым флоккулятором и вращающимся трубчатым отсасывающим устройством для удаления флотированного осадка. Для выделения пузырьков воздуха из ВВЭ достаточной перепад давления в 2,0—2,5 м вод. ст. Так как тонкодиспергированные частицы воздуха обладают электростатич. зарядом, то применение ВВЭ облегчает коагуляцию. Метод может применяться для осветления и обеззараживания вод (в том числе гуминовых вод), идущих для хозяйственно-бытовых целей и для очистки бытовых и промышленных сточных вод (в частности, бумажной пром-сти). Наибольшая производительность действующих установок 360 м<sup>3</sup>/час. О. Ленчевский

**9133. Фильтрация воды. (Проектирование открытых и закрытых фильтров в ГДР). Когоутек** (Úprava vody filtrací. (Způsob navrhování otevřených a zavřených filtrů v NDR). Kohoutek K.), Voda, 1956, 35, № 5, 137—143 (чеш.)

**9134. Опыт применения фильтров АКХ на питьевых водопроводах. Шуберт С. А.**, Водоснабжение и сан. техника, 1955, № 2, 1—3

На основании обобщения опыта эксплуатации 40 фильтров АКХ на питьевых водопроводах рекомендуются: толщина поддерживающих гравийных слоев 450—550 мм; толщина фильтрующего песчаного слоя 1150—1500 мм с  $d_{10}$  0,45—0,55 мм и  $d_{80}$  1,5—1,6 мм; дренажная система — трубчатая большого сопротивления; средний дренаж из щелеванных винипластовых труб. Наблюдавшиеся поломки винипластовых труб объясняются неправильной эксплуатацией фильтров —

быстрым их наполнением снизу после опорожнения в связи с ремонтом или осмотром. В. Клячко

9135. Очистка воды. Армандола (Sulla depurazione delle acque. Armando Paolo), Chimica, 1954, 30, № 10, 326—331 (итал.)

Обзор хим. и физ. методов обеззараживания воды.

З. Бобырь

9136. Применение двуокиси хлора для обеззараживания питьевой воды. Донцелли, Гуллотти (Il biossido di cloro nella potabilizzazione delle acque. Donzelli F., Guflotti A.), Ingegneria sanit., 1955, 3, № 3, 81—87 (итал.)

Для обеззараживания воды  $\text{ClO}_2$  применяется в США, Швейцарии и Германии, причем воду предварительно хлорируют, чтобы уменьшить расход более дорогой  $\text{ClO}_2$ . Дозировка производится в виде вод. р-ра с таким расчетом, чтобы остаточная конц-ия  $\text{ClO}_2$  составляла 0,2 мг/л. Преимущества метода: большая устойчивость остаточной  $\text{ClO}_2$  (0,2 мг/л); устранение неприятных запахов; повышенное бактерицидное действие (если обработке воды  $\text{ClO}_2$  предшествует хлорирование).

Н. Соловьева

9137. Применение гидразина для обработки питательной воды котлов. Монтвилл, Дженкинс, Вудуорд (Hydrazine finds new field: industrial plants. Montville R. V., Jenkins G. R., Woodward E. R.), Power, 1955, 99, № 3, 99—102 (англ.)

На одной из промышленных котельных (котлы давл. 45 ат) питательная вода обрабатывается  $\text{N}_2\text{H}_4$  (остаточная конц-ия  $\text{N}_2\text{H}_4$  в котловой воде 0,1 мг/л). Дозировка осуществляется насосом-дозатором. Определение  $\text{N}_2\text{H}_4$  проводится: 1) в питательной воде, в паре и в конденсате элетрофотометрич. методом, основанным на р-ции  $\text{N}_2\text{H}_4$  с парадиметиламинобензальдегидом (конц-ия  $\text{N}_2\text{H}_4$  в паре и в конденсате обычно равна 0); 2) в продувочной воде — йодометрич. методом. Внутренний осмотр 2 котлов, проведенный после 3500—3800 час. непрерывной работы на указанном режиме, показал полное отсутствие коррозионных повреждений и значительное уменьшение отложений. Годовые затраты на реагенты (по сравнению с сульфитированием) сократились.

Н. Субботина

9138. Некоторые данные о растворимости сернистого кальция в воде при высоких температурах. Резников М. И., Алейников Г. И., Тр. Моск. энергет. ин-та, 1953, № 11, 198—203

С целью выяснения поведения  $\text{CaSO}_3$  в котлах высоких параметров исследована растворимость его при  $t$ -рах  $>300^\circ$ , найденная равной (в мг/л): для  $t$ -ры  $301^\circ$ —20;  $331^\circ$ —9,5;  $360^\circ$ —6,3.

К. Карчевская

9139. Водное хозяйство котельных установок с котлами низкого давления. Умягчение воды для питания паровых котлов. Ольчаковский (Gospodarka wodna w niskopiętnych kotłowniach przemysłowych. Zmękczenie wody wewnątrz kotła. Olczakowski Władysław), Gospod. węglem, 1955, 4, № 2, 27—30; № 3, 53—60 (польск.)

Приводятся действующие в Польше нормы качества питательной и котловой воды для котлов низкого и среднего давлений; схемы предварительной и внутрикотловой водоподготовки.

О. Ленчевский

9140. Влияние обработки воды способом Polyradia на процессы кристаллизации в паровых котлах. Фернандес-де-Кастро-и-Алонсо, Лопес-де-Кабрера (El sistema Polyradia y la cristalización en el seno de las calderas. Fernandez de Castro y Alonso Jose Maria, Lopez de Cabrera Miguel), Ferrocarriles y tranvías, 1954, 21, № 242, 344—352 (исп.)

Установлено, что при обработке питательной воды

способом Polyradia карбонат кальция выпадает в виде рыхлого, легко удаляемого шлама арагонита, а не в виде кальцитовой накипи.

З. Бобырь

9141. Химическая очистка и водный режим котлов в пусковой период после монтажа. Ристроф (Cleaning and water conditioning for initial operation of high-pressure boilers. Ristroph J. D.), Combustion, 1955, 27, № 1, 38—42 (англ.)

Для удаления загрязнений питательного тракта рекомендуется промывка его обессоленной водой ( $t$ -ра  $\sim 85^\circ$ ) с добавлением  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и  $\text{NaOH}$  (для повышения рН до 10,5—11,0); для котлов с принудительной циркуляцией — последовательные: водн., щел., кислотная (6%-ная  $\text{HCl}$  с добавкой 0,5%  $\text{NH}_4\text{F}$  при  $70$ — $79^\circ$ ) и вторая щел. промывки; для паропроводов — продувка паром и установка в них спец. фильтров из нержавеющей стали. В результате тщательной хим. очистки пароводяного тракта пусковой период котлов и турбин сильно сокращается. Намечен объем хим. контроля за паром, конденсатом и питательной водой. Для котловой воды котлов давл. 105 ат указаны следующие максимально допустимые конц-ии (в мг/л):  $\text{PO}_4^{3-}$  1—3,  $\text{NaOH}$  35—50,  $\text{SO}_3^{2-}$  1—3,  $\text{Cl}^-$  5;  $\text{SiO}_2$  3 (нормально  $\sim 0,5$ ).

Н. Субботина

9142. Применение рентгеноструктурного метода анализа накипи с целью подбора реагентов для ее удаления. Коултер, Маддин, Розен (X-ray analysis as a guide to chemical cleaning. Coulter A. W., Maddin C. M., Rosen R. B.), Combustion, 1956, 27, № 8, 55—58 (англ.)

При помощи рентгеноструктурного метода анализа накипи с применением камеры Дебая — Шеррера для порошков и гониометра с Г.-М.-счетчиком можно быстро установить не только элементарный состав накипи, но также и природу хим. соединений, которые в ней находятся (акмит, анальцит, пектолит, магнетит, гематит, гетит, ленидокроцит и др.). Зная состав накипи, подбирают соответствующий реагент для ее удаления. Правильность выбора реагента может контролироваться при помощи спектрального анализа р-ра, примененного для удаления накипи. И. Левин

9143. Жесткость воды при катионитовом умягчении в водочном производстве. Зельцер Я. В., Спирт. пром-сть, 1955, № 4, 16

Предлагается устанавливать максимально допустимую жесткость воды, идущей на приготовление водки, опытным путем, принимая во внимание качество исходной воды и способ умягчения.

Н. Субботина

9144. О составе воды при катионитовом способе умягчения в водочном производстве. Трусова С. А., Болотина Ф. Е., Потапова А. А., Спирт. пром-сть, 1955, № 4, 17—18

Данные опытов по установлению влияния щелочности на допустимую конц-ию  $\text{Ca}^{2+}$  в водно-спиртовых р-рах крепостью 40, 50 и 56% позволяют обоснованно выбирать схемы обработки воды, идущей на приготовление водки, в зависимости от качества исходной воды. Для вод со щелочностью  $<5,0$  и общей жесткостью  $<15$  мг-экв/л рекомендуется применять Na-катионирование; для вод со щелочностью  $>5,0$  мг-экв/л рекомендуется H-Na-катионирование или известкование-Na-катионирование.

Н. Субботина

9145. Об очистке и использовании бытовых сточных вод. Стандер (Chairman's address at South African branch conference: sewage purification and water conservation. Stander G. J.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1955, № 1, 6—9 (англ.)

9146. Обработка бытовых и промышленных сточных вод в 1954 году. Ли (Sewage and industrial wastes in 1954. A review of problems, trends, and developments

in treatment. Lee David B.), Water and Sewage Works, 1955, 102, № 2, 47—57 (англ.)  
Обзор.

9147. Некоторые экономические вопросы эксплуатации и проектирования сооружений для очистки бытовых сточных вод (удаление грубодисперсных примесей и расположение сооружений). Холла (Some economic aspects of sewage works operation and design with special reference to solids removal and the location of units. Hall E. J.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1955, № 1, 32—36 (англ.)

9148. Данные для проектирования очистных сооружений в субтропиках. Ферман (Sewage plant design criteria for the semitropics. Furman Thomas de Saussure), Sewage and Industr. Wastes, 1954, 26, № 6, 745—760 (англ.)

На опытной станции во Флориде исследовалась применимость основных расчетных данных для проектирования очистных сооружений (отстойников, песчаных фильтров, биофильтров, иловых площадок) в условиях субтропиков. Рекомендуются: 1) снизить время пребывания сточных вод (СВ) в первичных отстойниках; 2) пропускать отстоенные СВ через промежуточные песчаные фильтры глубиной ~0,5 м со следующими нагрузками ( $\text{в м}^3/\text{м}^2$  в сутки) при диаметре песка 0,25—0,35 мм — 0,16 с двухкратным заполнением; при 0,45 мм — 0,19; при 1,04 мм — до 0,37; 3) в связи с большей скоростью снижения БПК проектировать биофильтры глубиной 1,2 м вместо обычных 1,8 м и увеличивать нагрузку до 18,7  $\text{м}^3/\text{м}^2$  в сутки; 4) уменьшать площадки для сушки ила. О. Болотина

9149. Исследование сточных вод г. Лодзь. Перковский (Z badań nad ściekami m. Łodzi. Perkowski Stanisław), Gaz. woda techn. sanit., 1955, 29, № 2, 48—51 (польск.)

На основании проведенных анализов сточные воды (СВ) г. Лодзь нельзя считать типичными городскими СВ. Причиной этого, вероятно, является большая доля промышленных СВ в общем балансе. S. Sommer

9150. Новый метод расчета вертикальных канализационных отстойников на заданный эффект осветления сточной жидкости. Шифрин С. М., Водоснабжение и сан. техника, 1955, № 2, 27—31

Предложен метод расчета вертикальных канализационных отстойников, основанный на предположении, что грубодисперсные примеси выпадают из сточных вод (СВ) не при их восходящем движении в цилиндр, части отстойника (как это обычно предполагается), а во время радиального движения СВ (по выходе из кольцевой щели) между нижней кромкой раструба вертикальной трубы и наклонной плоскостью отбойного щитка. Приведены расчетные графики, примеры расчета и сравнение строительных объемов отстойников, рассчитанных по предлагаемому методу и существующим нормам. В. Клячко

9151. Окислительный потенциал. Шапиро (Oxidation-reduction potential. Shapiro Robert), Water and Sewage Works, 1954, 101, № 4, 185—188 (англ.)

Измерение окислительного потенциала (ОП) может быть использовано для контроля за очисткой сточных вод (СВ) активным илом (АИ). Опыты с чистыми культурами (*E. coli*, *A. aerogenes*, *Zooglea*) на глюкозе показали, что в первые часы ОП быстро падает, затем поднимается до прежнего уровня. При замене чистых культур смешанными, а глюкозы — АИ также наблюдается падение ОП, но последующий его подъем имеет место только при аэрировании р-ра. Быстрое использование питания бактериями характеризуется быстрым падением ОП. Имеются указания, что снизившийся первоначально ОП в присутствии АИ поднимается вновь и при падающей кон-ции растворенного кислорода (РК), если

кон-ция его  $>1 \text{ мг/л}$ : прямая корреляция между ОП и РК отсутствует. Молекулярный РК участвует в биохим. процессах только после его энзиматич. активации (ЭА). Если скорость ЭА высока, снизившийся вначале ОП снова возрастает. При медленной ЭА продукты восстановления накапливаются в р-ре, создавая среду, благоприятную для развития анаэробов с соответствующими энзимами. Снизившийся ОП не поднимается даже при наличии РК, АИ деградирует. ОП АИ должен поддерживаться в определенных границах: слишком низкий ОП приводит к развитию анаэробов, слишком высокий — разрушает энзимы, АИ становится «перекисленным» и образует неоседающую муть.

Н. Ваксберг  
9152. Биокаталитические добавки при очистке сточных вод. Мак-Ки, Бенас, Гендерсон, Кеннеди, Пирсон (Biocatalytic additives in waste treatment. McKee J. E., Benas Ben, Henderson W. L., Kennedy R. R., Pearson E.), Sewage and Industr. Wastes, 1954, 26, № 9, 1162—1172 (англ.)

Обобщены производственные опыты 18 станций по применению при очистке сточных вод биокаталитич. добавок, являющихся смесями различных ферментов и культур бактерий, а также неорганич. в-в. Добавки вводились во все сооружения — от городских коллекторов и первичных отстойников до метантенков и илопроводов на иловые площадки. Ни в одном случае заметного влияния не наблюдалось. В. Разношник

9153. Изучение пенообразования на опытной станции очистки сточных вод. Манро, Ятабе, Эйбрамс (Pilot-plant studies of frothing in sewage treatment plants. Munro L. A., Yatabe M., Abrams W. J.), Sewage and Industr. Wastes, 1956, 28, № 10, 1232—1239 (англ.)

Проведено параллельное определение пенообразующей способности (ПС) и поверхностного натяжения (ПН) сточных вод (СВ) на различных стадиях очистки. Получены следующие средние значения ПС ( $\text{см}$ ) и ПН ( $\text{дин/см}$ ): исходная СВ 5,4 и 48,6; отстоенная СВ 6,2 и 56,8; СВ послеаэротенков 24,7 и 66,4; СВ после биофильтров 16,0 и 58,3; иловая вода из метантенков 69,6 и 57,7. Добавка анионоактивных детергентов к СВ увеличивает их ПС. О. Болотина

9154. Влияние некоторых синтетических детергентов на биохимическое окисление бытовых сточных вод. Лам (Experiments on the effects of certain synthetic detergents on biological oxidation of sewage. Lamb C.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1953, № 4, 269—281; Water and Sanit. Engr, 1954, 4, № 8, 305—311 (англ.)

Опыты проводились на лабор. биофильтрах (БФ) (производительность 358  $\text{л}/\text{м}^2$  в сутки) и в аэротенках (АТ) (время аэрирования 9,8—12,6 час.) со сточными водами (СВ), имевшими БПК<sub>5</sub> 130—180  $\text{мг/л}$ . Детергенты типа R—O—SO<sub>3</sub>Na (I) при обычно встречающихся в СВ конц-иях на работу БФ не влияют. Детергенты типа R—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—SO<sub>3</sub>Na (II) в конц-ии  $<40 \text{ мг/л}$  вызывают увеличение БПК<sub>5</sub> СВ, выходящих с БФ на 20%. Увеличение конц-ии II до 60  $\text{мг/л}$  приводит к повышению БПК<sub>5</sub> на 70%. Детергенты типа R—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N—OH (III) в конц-иях  $<40 \text{ мг/л}$  ведут себя аналогично II, причем наблюдается линейная зависимость повышения БПК<sub>5</sub> с увеличением конц-ии III до 60  $\text{мг/л}$ . Смесь II и III (1 : 1) в суммарной конц-ии 60  $\text{мг/л}$  повышает БПК<sub>5</sub> СВ, выходящих с БФ на 47%. При понижении нагрузки СВ на БФ на 25% присутствие смеси II и III не влияет на эффект очистки СВ. При очистке СВ в АТ II в конц-ии 40  $\text{мг/л}$  повышает БПК<sub>5</sub> на 39%, в конц-ии 90  $\text{мг/л}$  — на 183%, III в тех же конц-иях соответственно повышают БПК<sub>5</sub> на 3 и на 106%. Активный ил (АИ)



в присутствии детергентов темнеет; величина илового индекса существенно не менялась. При конц-ии II  $> 80$  мг/л АИ имел незначительное кол-во *Protozoa*. Нитраты в СВ, выходящих из АТ, отсутствовали (наблюдались лишь следы нитритов). Увеличение времени аэрирования на 50% значительно улучшает эффект очистки СВ, содержащих III, и практически не влияет на эффект очистки СВ, содержащих II. АИ в присутствии II теряет свою активность и не восстанавливает ее даже по истечении 6 недель. Сделан вывод, что допустимая конц-ия II и III в СВ, поступающих на БФ или в АТ, составляет 10 мг/л. С. Конобеев

9155. Влияние детергентов на обработку бытовых сточных вод военных объектов. Томас (Effects of detergents on sewage and sewage treatment at military installations. Thomas Harold A., Jr), Sewage and Industr. Wastes, 1954, 26, № 8, 954—960 (англ.)

9156. Использование фотосинтеза для очистки сточных вод, содержащих органические примеси. Готас, Освальд, Людвиг (Photosynthetic reclamation of organic wastes. Gotaas Harold B., Oswald William J., Ludwig Harvey F.), Scient. Monthly, 1954, 79, № 6, 368—378 (англ.)

Опыты по выращиванию в сточных водах (СВ) зеленых водорослей *Euglena Gracilis*, *Chlorella pyrenoidosa*, *Scenedesmus obliquus*, *Chlamydomonas algoliformis* показали, что развитие их происходит за счет усвоения продуктов окисления органич. в-в (процесс, осуществляемый бактериями). Водоросли же, выделяя  $O_2$ , поддерживают жизнедеятельность бактерий. Запас кислорода в СВ создается фотосинтезом при условии достаточно интенсивного освещения. Отделение клеток водорослей от очип. СВ (перед спуском их в водоем) в опытной установке осуществлялось центрифугированием. Клетки водорослей, богатые протеинами (~55% на безводн. в-во), являются ценным сырьем для с. х. В резервуаре глубиной 15—30 см с площадью 1 га в течение года можно получить 85—88 т сухих водорослей. Н. Ваксберг

9157. Соображения по проектированию сооружений крупного масштаба для очистки бытовых сточных вод. Соэре (Some considerations in the design of a large sewage disposal works, with special reference to filtration and digestion aspects. Sowers J.J.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1955, № 1, 24—29, discuss. 29—31 (англ.)

Опыты по выявлению факторов, влияющих на работу высоконагружаемых биофильтров (Б), были поставлены на станции очистки бытовых сточных вод (СВ), включающей первичные отстойники, Б 1-й ступени, гумусовые отстойники, Б 2-й ступени. Б имели загрузку трех разных крупностей (19, 50 и 100 мм) и три разные глубины (1,8; 2,7; 3,6 м). 4-часовая окисляемость СВ, поступающих на Б 1-й ступени, составляла 108—111 мг/л; то же 2-й ступени—72—74 мг/л; очип. СВ 24,6—38 мг/л. Установлено, что на двухступенных высоконагружаемых Б достигается больший эффект очистки, чем на обычных одноступенных Б. Лучшие показатели получены на Б с меньшей крупностью загрузки и большей ее высотой. В двухсекционном гумусовом отстойнике со спиральным движением и периферийным тангенциальным впуском СВ достигалось лучшее отстаивание СВ, чем в обычном вертикальном отстойнике с конич. (60°) дном и восходящим током СВ. С. Конобеев

9158. Окисление щавелевой кислоты с помощью активного ила. Нелсон, Ридинг, Кристенсен (Destruction of oxalic acid by activated sludge. Nelson Donald J., Reading Leo M., Christenson C. W.), Sewage and Industr. Wastes, 1954, 26, № 9, 1126—1129 (англ.)

9159. Новые сооружения для очистки бытовых сточных вод в Мередите, Нью-Хэмпшир. Кобб (Modern sewage works for Meredith, N. H. Cobb Edwin B.), Water and Sewage Works, 1955, 102, № 3, 120—124 (англ.)

9160. Станция очистки бытовых сточных вод в Хамбер-Валли. (Humber Valley sewage plant to be second largest.—), Engng and Contract Rec., 1955, 68, № 12, 59, 86, 88—89 (англ.)

9161. Рационализация работы станции очистки сточных вод с активным илом. Уол (Innovations and ingenuities made a good works better by taking the «bugs» out of the boise activated sludge plant. Wahl A. J.), Wastes Engng, 1954, 25, № 7, 308—312, 332 (англ.)

9162. Очистка промышленных сточных вод. Сабо (Az ipari szennyvíztisztítás aktuális kérdései. Szabó Zoltán), Épületgépészet, 1954, 3, № 11-12, 241—243 (венг.)

9163. Промышленные сточные воды и их обработка. Сибата (産業廢水と處理. 柴田三郎), 化學工業, Karaku korē, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, 6, № 4, 297—300 (япон.)

9164. Радиоактивные загрязнения сточных вод природных и их очистка. I. Предварительные опыты с суспензиями бактерий и дрожжевых клеток. II. Обработка на биофильтре. Глойна (Radioactive contaminated laundry waste and its treatment. I. Preliminary experiments with bacterial and yeast suspensions. II. Treatment by continuous flow over slimes. Gloyna Earnest F.), Sewage and Industr. Wastes, 1954, 26, № 6, 777—789; № 7, 869—886 (англ.)

Опыты по выявлению возможности удаления из синтетич. р-ров следов радиоактивных изотопов (РИ)  $P^{32}$ ,  $Sr^{90}$ ,  $J^{131}$ ,  $Ce^{134}$ ,  $Cs^{134}$ ,  $Ru^{106}$  микроорганизмами (МО) в присутствии моющих средств — цитратов (I), Versene (II), Igepal (III), Tide (IV), Rinso (V) — показали, что I стимулирует рост МО; III заметного влияния не оказывает; повышение мутности в присутствии IV и V объясняется образованием осадков Са- и Mg-солей. Максим. поглощение РИ МО совпадает с фазой их максим. роста.  $J^{131}$ ,  $Cs^{134}$  и  $Ru^{106}$  поглощаются слабо (5—40%).  $P^{32}$  — интенсивно (бактериями при pH 7 на 90—95%; дрожжевыми клетками при pH 2,8—2,4 на 98%). III в конц-ии  $\geq 1$  г/л снижает поглощение  $P^{32}$  на 80%, IV и V — на 45%. Стабильный Р в конц-ии  $\geq 5$  г/л снижает поглощение  $P^{32}$  до 5%.  $Sr^{90}$  поглощается МО только в слабощел. среде (на 99%). Стабильный Sr не снижает поглощения. I и III не мешают, IV и V замедляют поглощение. Поглощение  $Ce^{144}$  достигает 85%. Опыты по очистке бытовых сточных вод (СВ) на лабор. биофильтре (Б) в присутствии I—V показали, что при конц-ии I  $\leq 500$  мг/л снижение БПК составляет 70—80%; 1000 мг/л — 60—70%; 2000 мг/л — 40—60% (при pH 7). II в конц-ии  $\geq 250$  мг/л подвигает жизнедеятельность МО и нарушает работу Б. III в конц-ии до 250 мг/л не оказывает влияния. IV и V в конц-ии 100 мг/л снижают эффективность работы Б на 15%. Степень поглощения  $P^{32}$  на Б зависит от содержания в СВ стабильного Р: при недостатке последнего весь  $P^{32}$  задерживается. При длительной работе Б и отсутствии новых поступлений Р устанавливается постоянный фосфорный баланс (освобождение  $P^{32}$  отмирающими клетками и его использование живыми). Кол-во удержанного  $P^{32}$  доходит до 20%. При pH 7  $Sr^{90}$ ,  $Cs^{134}$ ,  $Ru^{106}$  и  $J^{131}$  задерживаются на Б в ничтожных кол-вах,  $Ce^{144}$  на 30—50%; если в результате длительного пребывания МО в бытовых СВ среда становится слабощел.,  $Ce^{144}$  поглощается на Б на 85%,  $Sr^{90}$  — полностью. Н. Ваксберг

9165. Биохимическая очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. Бейкер, Уэстон (Biological treatment of petroleum wastes. Baker Robert A., Weston Roy F.), Sewage and Industr. Wastes, 1956, 28, № 1, 58—69 (англ.)

Исследовалась возможность очистки на биофильтрах и активным илом сточных вод (СВ) нефтеперерабатывающих заводов, содержащих Pb и детергенты. Лабор. опыты показали, что активность адаптированного биофильтра не уничтожается в присутствии  $Pb^{2+}$ , но снижается с повышением его конц-ии: при конц-ии  $Pb^{2+}$  в СВ18 мг/л БПК снижается на 48%, ХПК на 30%; при 80 мг/л — соответственно на 25 и 18%. Присутствие в СВ алкиларилсульфоната Na (I) в конц-ии  $\leq 25$  мг/л не снижает эффективности работы биофильтра. Более высокие конц-ии сильно увеличивают ХПК воды, которое трудно снизить. Зависимость между % снижением ХПК (y) и конц-ией I выражается ур-нием:  $y = 58 - 16,65 \lg x$ , где x — конц-ия I в мг/л. Активный ил может быть адаптирован к действию СВ при медленной их подаче и при достаточном притоке  $O_2$ ; pH СВ следует поддерживать в пределах 7—7,5 и не допускать в них больших кол-в нефти. Резкие изменения состава СВ должны сопровождаться усилением притока  $O_2$ . При соблюдении этих условий в опытах с активным илом достигалось снижение БПК на 76%. Н. Ваксберг

9166. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов на опытных биофильтрах. Мау (Pilot-plant studies of refinery wastes treatment on trickling filters. Mau Gordon E.), Sewage and Industr. Wastes, 1954, 26, № 10, 1236—1254 (англ.)

Очистке подвергались сточные воды (СВ), содержащие 42—860 мг/л нефтепродуктов с БПК 50—650 мг/л. Сульфиды практически отсутствовали. Установка включала коагуляторы, первичные отстойники, биофильтры, вторичные отстойники. Для коагуляции использовались  $Al_2(SO_4)_3$  (35—40 мг/л) и активированная  $SiO_2$  (5—6 мг/л). Время перемешивания 30 мин. Скорость вращения мешалки  $\sim 0,4$  м/сек. В результате коагуляции БПК снижалось на 33%, содержание нефтепродуктов на 9—86%. Нагрузка на биофильтры по БПК менялась от 148 до 444 г в сутки на 1 м<sup>3</sup> загрузки биофильтров. Число рециркуляций изменялось от 0 до 2. При нагрузке до 300 г/м<sup>3</sup> в сутки биофильтры работали почти с тем же эффектом, что и на обычной бытовой воде. В результате фильтрования БПК снижалось до 15—25 мг/л. Константа потребления  $O_2$  колебалась в пределах 0,11—0,24 (для исходной СВ) и 0,13—0,21 (для очнц.). pH СВ, поступающих на биофильтры, колебался в пределах 8,6—9,0, в очнц. — 7,2—8,0. Случайные повышения pH СВ до 11 не оказывали вредного воздействия на работу сооружений. Наличие в СВ в высоких конц-иях аммонийного  $N_2$  обусловило развитие обитаний. Рекомендуется СВ после биофильтров накапливать в прудах в течение 60 суток. Перед выпуском СВ из прудов в водоем целесообразно пропускать их через микропроцеживатели. С. Конобеев

9167. Очистка производственных сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. Карелин Я. П., Водоснабжение и сан. техника, 1955, № 2, 23—26

Расход воды на нефтеперерабатывающих з-дах на 1 т нефти достигает 10—80 м<sup>3</sup>, а вместе с ТЭЦ до 120 м<sup>3</sup>. Из них расходуется (в %): на конденсацию и охлаждение нефтепродуктов 84; в барометрич. конденсаторах 8; на промывку 5; на прочие нужды 3. Необходимо максимально использовать условно-чистые и часть сточных вод (СВ) в оборотном цикле. Рекомендуется полная раздельная система канализации с отдельными сетями для бытовых СВ, для условно-чистых и ливневых СВ, для нефтесодержащих производственных СВ, для СВ, содержащих  $H_2SO_4$  и  $Na_2S$ . Общий сток необходимо

пропускать через отстойные пруды с продолжительностью отстаивания в несколько суток. С. Конобеев

9168. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. Мак-Рей (There's no water pollution here. McRae A. D.), Oil and Gas. J., 1954, 53, № 10, 103—106 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 10572.

9169. Потребление кислорода сточными водами газовых заводов. Смит (The oxygen demand of gas liquor. Smith William S.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1955, № 1, 86—88 (англ.)

Параллельные лабор. опыты по окислению кислородом сточной воды (СВ) газового з-да (разб. в 1000 раз) в стерильных условиях и при заражении небольшим кол-вом бытовой СВ показали, что за 5 суток из общего потребления растворенного  $O_2$  6500 мг/л на процессы хим. окисления затрачивается 1500 мг/л, на биохим — 5000 мг/л. С. Конобеев

9170. Очистка на биофильтрах сточных вод газовых заводов и бытовых сточных вод. Гайяр (The treatment of gas liquor and sewage on percolating filters. Gaillard J. R.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1954, № 4, 419—426 (англ.)

Опыты совместной очистки на биофильтрах (диам. 0,915 м, высота 1,83 м, размер загрузки 1,9 см) проводились с необработанной сточной водой (СВ) газового з-да и с водой, из которой предварительно были удалены  $NH_3$ ,  $S^{2-}$  и  $CN^-$ . СВ имели следующий состав (соответственно необработанная и обработанная, мг/л):  $NH_3$  свободный 9300 и 1000;  $NH_3$  связанный 700 и 550; HCN 150 и 0; тиосульфаты (S) 800 и 620; сульфиды (S) 650 и 0; CNS- 430 и 340;  $C_6H_5ON$  2600 и 1700;  $CO_2$  6500 и 0; Cl- 20 и 20; высшие жирные к-ты 400 и 300; 4-часовая окисляемость ( $O_2$ ) 13 600 и 5370. После созревания биофильтра на бытовой СВ стала подаваться обработанная СВ газового з-да. За 18 месяцев работы нагрузка составляла (в л/м<sup>3</sup> в сутки): бытовой СВ 1150—2400; СВ газового з-да 4,7—16; нагрузка по окисляемости 0,12—0,26 кг/м<sup>3</sup> в сутки  $O_2$ . Очнц. вода имела: БПК 12—21 мг/л, N нитратов 16—44 мг/л, стабильность 100%. В дальнейшем на биофильтр стала подаваться необработанная СВ газового з-да при нагрузках (в л/м<sup>3</sup> в сутки): бытовой СВ 1300—1750; СВ газового з-да 3,8—11,4; при нагрузке по окисляемости 0,014—0,18 кг/м<sup>3</sup> в сутки  $O_2$ . Очнц. вода имела: БПК 18,8—26,3 мг/л, N нитратов 12—28 мг/л, стабильность 99—100%. Сравнивая полученные данные с производственными (установка в Иоганенсбурге), где стабильный сток, содержащий нитраты, получался лишь при нагрузке по окисляемости 0,085—0,13 кг/м<sup>3</sup> в сутки  $O_2$ , автор объясняет это лучшими условиями эксплуатации опытной установки: отсутствие разовых сбросов, более равномерное распределение СВ по поверхности биофильтра. Контролем качества очнц. СВ должно быть БПК, а не 4-часовая окисляемость. Ц. Роговская

9171. Современное состояние и перспективы очистки фенольных сточных вод. Дирикс (Heutiger Stand und Ausblick in der Phenolwasserreinigung. Dierichs Alfred), Wasserwirtschaft-Wassertechnik, 1955, 5, № 2, 52—57 (нем.)

Приведен перечень продуктов, содержащихся в фенольных сточных водах (СВ), образующихся в процессе переработки угля. Кратко изложены теоретич. основы экстракции и сорбции фенолов (I) из СВ. Даны графики изменения конц-ии I в обработанной СВ в зависимости от конц-ии I в р-рителе и различных сорбентах. Экстракция, сорбция и отгонка пригодны в основном для извлечения одноатомных I. Биохим. методы эффективны для разрушения двуатомных I. Единственный эффективный способ извлечения жирных к-т —

сорбция их аннионитами с последующей десорбцией слабым р-ром  $\text{NH}_3$ . С. Конобеев

9172. Рационализация метода известкования сточных вод, получаемых при газификации торфа. Марк-во Е. Н. Тр. Моск. торф. ин-та, 1955, № 3, 159—166

Выявлены факторы, влияющие на скорость взаимодействия  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (содержащегося в сточных водах от газификации торфа) с добавляемой известью. Увеличение кол-ва извести на 20% против теоретически потребного сокращает время р-ции с 32 до 16 мин. Понижение конц-ии  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  с 113 до 14 г/л сокращает время р-ции с 36 до 4 мин. Изменение скорости вращения мешалки с 415 до 490 об/мин сокращает время с 31 до 21 мин. Повышение т-ры на  $10^\circ$  увеличивает скорость в 1,2—1,3 раза. Л. Милованов

9173. Очистка сточных вод текстильной промышленности. Меркель (Reinigung von Abwässern der Textilveredlungsindustrie. Merkel W.), Melland Textilber., 1955, № 36, № 3, 293—294 (нем.)

Рекомендуется следующая схема очистки: коагуляция, отстаивание (3—5 час.), биохим. очистка. Отдельной обработке должны быть подвергнуты сточные воды, содержащие сульфиды. Для коагуляции может применяться сульфат железа или плам от известково-водоумягчения. Эффект снижения органич. примесей (наряду с обезжелезиванием) составляет 50—60% (в расчете на перманганатную окисляемость) и 40—50% (в расчете на БПК). С. Конобеев

9174. Очистка сточных вод бумажной промышленности фильтрованием. Герольт (Čistění papírenských odpadních vod filtrováním. Gerolt V.), Vodní hospodářství, 1955, 5, № 5, 174—177 (чеш.)

Важными результатами применения стандартного вакуум-фильтра (ВФ) для очистки сточных вод целлюлозных и бумажных з-дов. Фильтрующим слоем служат волокнистые материалы, идентичные отфильтровываемым. Кол-во фильтрующего материала 16—50 г/м<sup>2</sup> поверхности. При скорости 3—15 м/мин бумажное волокно задерживается полностью; в фильтрате может содержаться до 30 мг/л колл. примесей. Эффективность работы ВФ зависит от толщины фильтрующего слоя и степени загрязнения воды. Так, при скорости 1,75 м/мин и содержании волокна 45,8 г/м<sup>3</sup> эффективность работы ВФ = 76,6%, при 4380 г/м<sup>3</sup> соответственно 99,9%. С. Яворовская

9175. Ускоренное биохимическое окисление сточных вод заводов крафт-целлюлозы. Бишоп (The accelerated biological oxidation of kraft mill effluents. Bishop Fred W), Tappi, 1954, 37, № 10, 453—455 (англ.)

Процесс осуществляется путем аэрирования сточных вод (СВ) в присутствии адаптированных бактерий с добавкой азотистого питания (соли  $\text{NH}_4$ ). Нормальный расход СВ на установке составлял 2,25 м<sup>3</sup>/мин; БПК изменялся в пределах 200—500 мг/л. Расход воздуха 7,5—15 м<sup>3</sup>/мин. В зависимости от величины БПК наблюдалось его снижение соответственно на 85—60%. Л. Милованов

9176. Вопросы сброса сточных вод консервных заводов. Мерсер (Cannery waste disposal and its problems. Mercer Walter A.), Canad. Food Inds., 1955, 26, № 4, 24—29 (англ.)

Сточные воды (СВ) консервных з-дов содержат большое кол-во грубодисперсных примесей (ГДП) (~300 мг/л) и имеют высокое БПК (~1200 мг/л). ГДП удаляются фильтрованием на барабанных или вращающихся фильтрах, осадок с которых подсушивается на плохих площадках и сжигается. Отфильтрованные СВ могут быть очищены биохим. способом при разбавлении их бытовыми СВ. Колл. примеси (перед биохим. очисткой) могут быть удалены коагуляцией. Расход реагентов —

извести (I), сульфата алюминия (II), сульфата железа (III) и хлористого цинка (IV) (в кг из 1 м<sup>3</sup> СВ) для СВ от консервирования гороха: I 0,84, II 1,2 или III 0,37; от консервирования свеклы: I 1,2, III 0,47; от консервирования кукурузы: I 1,1, III 0,95 или I 0,7, IV 0,52—0,7; от консервирования томатов: I 0,47, II 0,26. Высокий эффект снижения конц-ий ГДП (~85%) достигается при флотации их воздухом (возможно с одновременной коагуляцией I и II). Л. Милованов

9177. Очерк развития проблемы очистки и сброса сточных вод химической промышленности в Польше. Новаковский (Zarys organizacji i uporządkowania gospodarki ściekami w przemyśle chemicznym. Nowakowski W.), Przem. chem., 1955, 11, № 2, 69—72 (польск.)

9178. Очистка сточных вод заводов синтетического фенола. — (フェノール合成場における廢水處理.), 化学工業. Karaky kogē, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, 6, № 4, 339—344 (япон.)

9179. Очистка сточных вод, содержащих органические примеси, на опытных биофильтрах. I. Основные положения проектирования. Воглер П. Соображения к проектированию опытной станции. Хенди (Treating organic wastes on experimental trickling filters. I. Fundamental design considerations. Vogler John F. II. Pilot plant design considerations. Hendee G.), Water and Sewage Works, 1954, 101, № 7, 316—320; 320—323 (англ.)

I. Для очистки сточных вод (СВ) цианамидной промышленности после их нейтр-ции и предварительного удаления железа аэрированием рекомендуются 2 типа станций. Сооружения 1-го типа включают 1 высоконагружаемый биофильтр (1,8 м в диаметре, 1,2 м глубины, размер загрузки ~6 см), вторичный отстойник и 3 насоса (2 для поступающей СВ и 1 для рециркуляции). При испытании кратность рециркуляции варьировала в пределах 1 : 1—8 : 1. Сооружения 2-го типа включают 2 высоконагружаемых биофильтра (тех же размеров), 2 вторичных отстойника, 3 насоса (1 для поступающей СВ и 2 для рециркуляции) и 2 воздуходувки. Производительность 37,8 л/мин. Опытные сооружения эксплуатируются >2 лет, обеспечивая вполне удовлетворительный эффект очистки СВ.

II. Запроектирована опытная станция, рассчитанная на прием 57—76 тыс. м<sup>3</sup> в сутки СВ. Станция включает сооружения для нейтр-ции, дезактивации и аэрирования СВ, первичного и вторичного осаждения и биофильтрования. Большое значение придается автомат. замерам СВ на разных стадиях очистки и автоматизации технологич. контроля. Контрольная панель с измерительными приборами находится в спец. помещении в центре станции. О. Болотина

9180. Предварительная обработка сточных вод, содержащих латекс. Дженнингс (Pre-treatment of latex rubber waste. Jennings Austin), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1955, № 1, 85 (англ.)

Лабораторные опыты по коагуляции эмульсии латекса в сточных водах (СВ) с помощью  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  и др. показали, что наилучшие результаты дает  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (200 мг/л; перебальтывание 3 мин. и отстаивание 1 час.) При этом образуются легко всплывающие хлопья; СВ получаются совершенно прозрачными. В отстойнике рекомендуется устраивать секцию смесителя-аэратора и секцию с погруженными проволоочными насадками для задержания не всплывших хлопьев.

С. Конобеев  
9181. Окисление и стабилизация осадка бытовых сточных вод кислородом при повышенных температурах и давлениях. Эйбел, Моран, Руоф (Oxidation and stabilization of sewage sludges with oxygen at elevated temperatures and pressures. A bel



Fred, Moran R. J., Ruof C. H.), Sewage and Industr. Wastes, 1954, 26, № 12, 1450—1452 (англ.)

Осадок бытовых сточных вод, содержащий 4,8—6,4% сухого в-ва, подвергался окислению  $O_2$  при 150—300° под давл. 21—69 атм. При 150° и 20 атм в  $CO_2$  превращалось <10% всего кол-ва органич. С, содержащегося в осадке; структура осадка улучшалась, и он терял фекальный запах. При 250° и 69 атм в  $CO_2$  превращалось до 87% органич. С; жидкость становилась бесцветной и приобретала слабый запах  $CH_3COOH$ . При 300° и 69 атм наблюдался процесс декарбонирования, приводящий к образованию азотсодержащих органич. оснований; бесцветная жидкость имела слабый запах пиридина. Подщелачивание NaOH не дало заметного изменения. С. Конобеев

9182. Усвояемость азота илов бытовых сточных вод. Стивенсон (Availability of nitrogen in sewage sludges. Stephen S. R. J.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, 27, № 1, 34—39 (англ.)

Опробованы 2 метода определения усвояемости почво-азотистых соединений, содержащихся в илах и осадках сточных вод (СВ). 1. Кол-во осадка, содержащее 14 мг N, инкубировалось при 22—23° с 200 г почвы (20% влажности), к которой добавлялись 0,2 г  $CaCO_3$ . После инкубации 25 г почвы экстрагировались 75 мл воды, в которой затем определялись нитраты. Для сравнения в тех же условиях проводилась инкубация сухой крови, принятой в качестве стандарта (100%-ная усвояемость). 2. 1 г осадка инкубировался при 37° в течение 2 суток в 1%-ном р-ре пепсина с 0,3% HCl. После отфильтровывания остаток на фильтре промывался и в нем определялось содержание N. Первый метод оказался более точным. Сравнительное исследование сухой крови, свежего и сброженного активного ила и сырого осадка показало, что % N, усвояемого через 21 сутки, составляет соответственно 69, 47, 14, —15; то же через 42 суток 73, 60, 21, 2. Эти данные, а также повышенное содержание N (6—8% на сухое в-во) и P (3—4%) в свежем активном иле, по сравнению с другими осадками СВ, заставляют признать его наиболее ценным в качестве удобрения. С. Конобеев

9183. Переработка измельченных отходов на станции очистки сточных вод. Классен, Хадсон, Томас (Treatment plant takes ground garbage in its stride. Klassen C. W., Hudson L. D., Thomas R. G.), Public Works, 1954, 85, № 5, 110—112, 156—158, 160 (англ.)

9184. Измельчение мусора облегчает обработку бытовых сточных вод. Джонсон (Ground garbage boosts sewage treatment. Johnson Gerald F.), Amer. City, 1955, 70, № 2, 97—99 (англ.)

Очистка бытовых сточных вод (СВ) в Кантоне, Огайо производится по схеме: первичные отстойники (1,15 часа); аэротенки (6,3 часа); вторичные радиальные отстойники (2,3 часа). Снижение БПК достигает 90% (остаточное БПК 10 мг/л), грубодисперсных примесей 95% (остаточное содержание 15—20 мг/л). Осадки первичных и вторичных отстойников сбраживаются и удаляются на поля. Насосная станция работает на газе, получаемом из метантенков. Непорядки в работе станции, наблюдавшиеся при сбросе в СВ городского мусора, были устранены тем, что мусор предварительно очищается от металла и стекла, измельчается, промывается и присоединяется к осадкам, поступающим в метантенки. Вода от промывки мусора поступает в первичный отстойник. Л. Милованов

9185. Уплотнение активного ила центрифугированием. Брэдди, Брагстад. Дискуссия. Краус. Дискуссия. Ландис (Concentration of activated sludge by centrifuge. Bradney Leland, Bragstad R. E. Discussion. Kraus

L. S. Discussion. Landis. D. M.) Sewage and Industr. Wastes, 1955, 27, № 4, 404—414 (англ.)

Для станции совместной очистки сточных вод (СВ) города (~36 000 м<sup>3</sup>/сутки) и боен (~18 000 м<sup>3</sup>/сутки) предложена следующая проверенная в производственном масштабе схема уплотнения активного ила (АИ). АИ поступает в уплотнитель, где конц-ия его повышается с 0,5% до 0,8%—1%, далее на вибрирующие сита (с металлич. сеткой с калибром в 65 меш) и перекачивается на центрифуги (АИ, задержанный на ситах, направляется в первичный отстойник). Перед подачей на центрифуги АИ фильтруется под давлением через металлич. сетки с отверстиями 0,075 мм; очистка сеток 2 раза в сутки в течение 10 мин. Центрифуга системы Лавали производительностью 13,3 м<sup>3</sup>/час жидкости и 69,5 кг/час осадка. Пусковая мощность 20 л. с., рабочая 11 л. с., число оборотов 6100 в 1 мин. Центрифуга подвергается чистке через 48 час. В результате центрифугирования конц-ия АИ повышается до 5%, а объем его сокращается на 85%. Время перекачки АИ в метантенки уменьшается с 20 до 6 час. Увеличивается период сбраживания и улучшаются условия работы метантенков. Кол-во сброженного осадка, сбрасываемого в пруды, сократилось на 50%.

Краус указывает в дискуссии, что стоимость эксплуатации станции по предложенной схеме выше стоимости варианта с непосредственной перекачкой АИ в метантенки. Стоимость амортизации не компенсируется экономией, получаемой за счет изменения процесса.

Ландис указывает в дискуссии, что фактически требуемая производительность центрифуг составляет всего 50% от принятой авторами. При учете экономии предложенного метода необходимо иметь в виду значительное сокращение объемов метантенков и прудов. С. Конобеев

9186. Опыт промывки осадка на станции очистки бытовых сточных вод в Бей Парке. Спарр (Elutriation experience at the Bay Park sewage treatment plant. Sparr Anton E.), Sewage and Industr. Wastes, 1954, 26, № 12, 1443—1449 (англ.)

Промывка смеси осадков из первичных отстойников и сброженного ила из метантенков, уменьшающая их щелочность и содержание летучих, проводилась с целью сокращения расхода  $FeCl_3$  при их коагуляции перед вакуум-фильтрованием. При однократной промывке соотношение объемов промывной воды и осадков R может быть рассчитано по ф-ле:  $R = (D - E) : (E - W)$ , где D — щелочность исходного осадка; E — то же промывного; W — щелочность промывной воды, а при двукратной промывке по ф-ле:  $R = \sqrt{(D - E) : (E - W) + 0,25} - 0,5$ . Наличие летучих затрудняет уплотнение промывного осадка. Установлена зависимость (график) процента задержания осадка в промывателе от специально введенного показателя — фактора осадка, представляющего собой (процент летучих × нагрузка сухого в-ва) / (100 × время отстаивания).

С. Конобеев

9187. Течение процессов аэробного и анаэробного разложения органических веществ. Пёпель (Der Verlauf der aeroben und anaeroben Umsetzung organischer Stoffe. Pöpel Franz), Gas- und Wasserfach., 1954, 95, № 18, 580—588 (нем.)

На основании лабор. опытов и наблюдений над работой очистных сооружений установлено, что скорость разложения органич. в-в при анаэробных и аэробных процессах подчиняется закономерностям мономолекулярных р-ций и математически может быть выражена ур-ниями: для анаэробного процесса  $\Sigma_t G / \Sigma_e G = 1 - 10^{-kt}$ , для аэробного  $(S_r - S_t) / S_r = 1 - 10^{-kt}$ , где  $\Sigma_t G$  — кол-во газа, выделившегося за время t;  $\Sigma_e G$  — общее кол-во

выделившегося газа;  $S_r$  — БПК сырой воды;  $S_t$  — БПК по истечении  $t$  дней;  $k$  — константа скорости р-ции, зависящая от особенностей эксплуатации сооружений. Найденные закономерности могут быть использованы при расчете очистных сооружений. Л. Гюнтер

9188. Производство гумуса при раздельном сбраживании и сушке осадков сточных вод. Часть I. Принципы производства. Часть II. Сооружения и оборудование. Часть III. Режим процесса и методы контроля. Лангфорд (Controlled humus production by separate sludge digestion and drying. Part I. Principles of manufacture. Part II. The plant and structures. Part III. Process operation and control. Langford Leonard L.), Water and Sewage Works, 1954, 101, № 11, 503—506; 102, № 1, 36—41; 1955, 102, № 3, 125—129 (англ.)

Сбраживание и сушка осадка сточных вод (СВ) рассматриваются как производственный процесс получения гумуса (сброженного осадка). Выделяются 4 стадии метанового брожения: интенсивное образование к-т, сбраживание к-т, разложение резистентных в-в и гумификация. Последняя характеризуется уменьшением газообразования и повышением pH. Преобладание кислотообразования ведет к нарушению процесса. Для лучшего сбраживания осадков в метантенке следует перемешивать рециркуляцией газа. Рекомендуется наружный обогрев метантенков. В пусковой период созревание свежего осадка продолжается 20—30 дней. Ежедневная нагрузка (по сухому в-ву) не должна превышать 1,8 кг/м³ объема метантенка. Если конц-ия летучих к-т превысит 2000 мг/л, следует снизить суточную загрузку. Выход газа достигает максимума (0,586 м³ на 1 кг органич. в-ва) при pH 6,8—7,2, щелочности 2000—3500 мг/л, т-ре 29,5—35°, конц-ия летучих к-т 100—500 мг/л. Необходим лабор. контроль за этими показателями, а также за содержанием сухого и органич. в-ва, жиров, составом и кол-вом газа. После 20—40-дневного пребывания из метантенка выгружается жидкий гумус, который после подсушки на иловых площадках или вакуум-фильтрах может быть использован в качестве удобрения (лучше всего в смеси с фосфатами). Л. Гюнтер

9189. Выявление предельной загрузки оптимально высоконагружаемого метантенка. Торпи (Loading to failure of a pilot high-rate digester. Torrey, Wilbur N.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, 27, № 2, 121—148 (англ.)

Опыты по сбраживанию уплотненного осадка первичных отстойников бытовых сточных вод и избыточного активного ила проводились на установке, состоявшей из высоконагружаемого метантенка (М) (рабочий объем ~170 л) и экстрактора (тот же объем) для дополнительного извлечения газа (оба, снабженные мешалками и змеевиками для подогрева осадка). Осадок в М подавался порциями через каждые два часа. По достижении нормального хода процесса (при периоде сбраживания 14 суток) нагрузка на М периодически увеличивалась. М последовательно работал с периодами сбраживания 11; 10,3; 8,3; 6,4; 4,7; 3,7; 3,2; 2,9 и 2,6 суток; при нагрузке по сухому в-ву 4,53—52 кг в сутки на 1 м³ сооружения. Период в 2,6 суток и нагрузка 52 кг оказались максим. (при большем увеличении нагрузки стабильность процесса нарушалась). Эффективность сбраживания оценивалась индексом сбраживания ( $G \times Q, g \times V \times 100$  в % в сутки), где  $G$  — суточная газоотдача М;  $Q$  — суточный объем осадка;  $g$  — кол-во газа, выделившегося в экстракторе;  $V$  — номинальный объем М. Вследствие недостаточного использования объема значение индекса для стандартного М было ниже (41%), чем для высоконагружаемого (100%). При эффективном перемешивании осадка

производительность стандартного М может быть повышена почти в 3 раза. На основе проведенных опытов период сбраживания в 5 суток принят как оптимальный. Уменьшение периода до 3 суток, не нарушая стабильности процесса, резко уменьшает газоотдачу.

С. Конобеев

9190. Обработка осадков и утилизация газа на станции очистки сточных вод в Хейльбронне после ее расширения. Пёпель, Дазер (Die Schlammbehandlung und Gasverwertung der erweiterten Kläranlage Heilbronn. Pöpel F., Daser W.), Gesundh.-Ingr, 1955, 76, № 3/4, 47—51 (нем.)

На станцию поступают преимущественно промышленные сточные воды и сравнительно мало бытовых. Это осложняет процесс сбраживания осадков в метантенках, ввиду чего 1-ступенчатая схема заменена 3-ступенчатой: смесь избыточного активного ила и осадка из первичного отстойника (250 м³/сутки) последовательно проходит 3 метантенка (объем каждого 1300 м³), а затем поступает в 4-й (2200 м³), служащий для уплотнения сброженного осадка и осветления надливовой воды. Т-ра сбраживания 32°. Процессы разложения органич. в-ва в основном протекают в первых двух метантенках, в которых соответственно получают 44 и 48% CH₄ от общего кол-ва. В 3-м метантенке получается 7,5% CH₄. Нагрузки для 1-го 2-го и 3-го метантенков соответственно равны 5,8; 4,7; 3,69 кг органич. в-ва на 1 м³ полезного объема метантенков в сутки. Общее кол-во CH₄ составляет 4200 м³/сутки (против 900 м³ при 1-ступенчатой схеме). Содержание сухого в-ва в осадке повышается с 5 до 11%. Наиболее целесообразно использовать CH₄ для получения электроэнергии и для замены дизельного горючего автомашин.

С. Конобеев

9191. Лабораторные опыты по сбраживанию осадков на станции очистки бытовых сточных вод в Дюсбери. Уорд (Laboratory-scale sludge digestion experiments at Dewsbury sewage works. Ward P.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific, 1955, № 1, 85—86 (англ.)

Были поставлены опыты по сбраживанию осадков сточных вод со значительной конц-ией отходов текстильной пром-сти. Максимум газоотдачи достигался: для осадка из первичных отстойников через 6 дней; для осадка вторичных отстойников через 2 дня. 90% общей газоотдачи было получено соответственно через 16 и 10 суток. Для смеси осадков соответствующие данные пропорциональны объемным соотношениям осадков. Цикл сбраживания составляет 20 суток. В процессе сбраживания в метантенке происходит накопление слоя волокна.

С. Конобеев

9192. Использование и удаление осадков сточных вод. Тауненд (The utilization and disposal of sewage sludge. Townsend C. B.), Roy. Sanit. Inst. J., 1955, 75, № 2, 75—98 (англ.)

Дана подробная характеристика осадков (I) сточных вод и методов их обработки, удаления и утилизации. Наиболее важной является задача подыскания способов обработки I гигиенич. и дешевым способом. I может быть использован в агротехнич. целях, но при этом из него необходимо предварительно извлечь и удалить вредные в-ва. Если I нельзя использовать в жидком виде, его нужно высушить и вносить в землю в измельченном виде. I также может быть использован для компостирования с другими органич. отбросами (масштабы такого использования незначительны). Ежегодное кол-во I, получаемого на очистных станциях Англии и Уэльса, ~800 000 т. При обработке I возможно использование побочных продуктов, главным из которых является метан.

О. Болотина

9193. Наблюдение и контроль за работой городской канализационной сети и очистных сооружений.

**Громский** (Nadzór i kontrola kanalizacji miejskiej oraz oczyszczalni ścieków. Gromski L.), Gaz, woda, techn. sanit., 1955, 29, № 1, 24—27 (польск.)

Приведены правила технич. эксплуатации городской канализационной сети и очистных сооружений на основе данных МРХ СССР, применительно к условиям Польши. О. Ленчевский

**9194. Насосы для бытовых сточных вод. Страттон** (Raw sewage pumps. Stratton Charles H.), Sewage and Industr. Wastes, 1954, 26, № 12, 1501—1504 (англ.)

Замечания о работе деталей насосов, наиболее подверженных износу и влияющих на режим эксплуатации насосных станций. С. Конобеев

**9195. Работа канализационных насосов. Стреджен** (Operation and maintenance of sewage pumps. Strudgeon George), Sewage and Industr. Wastes, 1955, 27, № 4, 506—511 (англ.)

**9196. Указания по выбору дозаторов химических реагентов. Кофман** (Guides for selecting chemical feeders. Coffman Paul A., Jr), Southwest Water Works J., 1955, 37, № 5, 8—13 (англ.)

**9197. Эксплуатация контрольно-измерительной аппаратуры фильтров. Налти** (Maintenance of filter instruments. Nulty Timothy D.), Water and Sewage Works, 1955, 102, № 5, 200—202 (англ.)

Описан опыт эксплуатации приборов управления и контроля работы скорых фильтров Южной Фильтровальной станции г. Чикаго. Замена умягченной воды, применявшейся для управления гидроаппаратами фильтров, фильтрованной неумягченной не ухудшила условий эксплуатации. Выявилась необходимость тщательного обезмасливания сжатого воздуха, подаваемого в контрольно-измерительную аппаратуру. В. Клячко

**9198. Приборы для измерения и регулирования процессов очистки сточных вод. Баффа** (Industrial waste instrumentation for measurement and control. Baffa John J.), Water and Sewage Works, 1954, 101, № 8, 358—361 (англ.)

Дано описание схем автоматизации и контроля на станциях очистки промышленных сточных вод (СВ), включающих контроль и регулирование расхода СВ, работу дозаторов пропорционального дозирования реагентов, управление механизмами в процессе обработки СВ. Работа дозаторов регулируется датчиками срабатывающими в зависимости от pH, электропроводности, т-ры, мутности, прозрачности и окислительного потенциала СВ. Спецприборная установлена для подачи сигналов тревоги при нарушении нормативных показателей качества СВ. О. Ленчевский

**9199 К. Устройства для очистки воды. Рудзинский** (Urządzenia do oczyszczania wody. Rudziński Bronisław. Warszawa, «Budown. i. Architektura», 1956, 235, 1 nlb. s., il., 2.50 zł.) (польск.)

**9200 К. Внутрикотловая обработка воды. (Обобщение опыта депо). Севастьянов С. И.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та ж.-д. трансп., 1956, № 125, 92

**9201 П. Способ очистки воды, содержащей грубодисперсные примеси** (Verfahren zum Ausschcheiden von Verschmutzungen aus grobverschmutztem Wasser) [Magno-Werk G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 918256, 23.09.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 14, 3225 (нем.)]

К воде добавляется тонкодисперсная смесь  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgO}$ , содержащая  $\geq 5\%$  (лучше 8—12%)  $\text{MgO}$ . Смесь может быть получена при частичном обжиге доломита в условиях, когда содержание  $\text{MgO}$  достигает указанной величины. С. Конобеев

**9202 П. Процесс очистки воды (Process and appa-**

tus for treating water) [Clayton Manufacturing Co.]. Австрал. пат. 162872, 2.06.55

Процесс подготовки питательной воды для котлов заключается в том, что исходная вода вводится в катодное пространство электрич. ячейки, которая имеет пористую диафрагму, разделяющую катодное пространство от анодного. В катодное пространство вводится также котловая вода с повышенной щелочностью. В результате электролиза и елочность р-ра в катодном пространстве повышается настолько, что происходит выпадение накипеобразователей в осадок. Вода, освобожденная от выделившегося осадка, используется для питания котлов. Н. Субботина

**9203 П. Установка для сброса сточных вод. Райт** (Waste disposal unit. Wright Bruce R.) [The Hawley Engineering Corp.]. Пат. США 2709681, 31.05.55

Установка состоит из сборного резервуара с конич. дном, разделенного перегородкой на 2 части, приемника для сточной воды (СВ), помещенного над резервуаром, вращающегося сита (в верхней части резервуара), аэратора, распылителя и устройства для рециркуляции СВ. Н. Ваксберг

**9204 П. Способ очистки сточных вод, содержащих цианистые соединения. Гюллеман** (Verfahren zur Reinigung von Cyanverbindungen enthaltenden Abwässern. Güllermann A.). Пат. ГДР 7432, 17.03.55

Для обезвреживания промышленных сточных вод, содержащих цианистые соединения и имеющих щел., кислую или нейтр. р-цию, их нагревают при повышенном давлении: при давл. 1—2 *атм* требуется длительное нагревание; при давл.  $\sim 10$  *атм* обезвреживание происходит почти мгновенно. В. Красева

**9205 П. Метод и аппарат для обработки жидкостей. Матейс** (Method and apparatus for handling liquids. Mathesis Aaron) [Josam Manufacturing Co.]. Канад. пат. 510739, 8.03.55

Предложен аппарат для улавливания из сточных вод нефти и жиров, действие которого основано на использовании принципа разности уд. весов воды и нефти. Л. Фальковская

**9206 П. Обработка сточных вод коксохимических заводов** (Treatment of coke oven effluents) [The Permutit Co., Ltd, Stewart and Lloyds Ltd, and Woodhall-Duckham Construction Co. Ltd]. Австрал. пат. 165383, 13.10.55

Сточные воды (СВ), не содержащие тиоцианатов или тиосульфатов, рекомендуется последовательно пропускать через: 1) слой крупнопористого ОН-анионита, на котором сорбируются анионы высокомолекулярных окрашенных к-т; 2) слой активного угля. В. Кельцев

**9207 П. Извлечение фенолов из сточных вод. Амэмия, Судзуки, Цунэтоми** (工場廢水よりフェノール類の回収法. 雨宮登三, 鈴木正臣, 常富榮一) [工業技術院長. Kogyo Gijutsuincho]. Япон. пат. 8688, 28.11.55

К сточной воде (СВ) добавляют минер. соль (напр.,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) и, поддерживая значение  $\text{pH} < 9.0$ , экстрагируют фенолы (Ф) нейтр. не смешивающимся с водой органич. р-рителем. Добавка минер. солей предотвращает эмульгирование, повышает коэфф. распределения (КР) и сокращает потери р-рителя. Приведены следующие значения КР Ф между бензолом и водой (для  $20^\circ$ ) при различной конц-ии  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ : 1% КР=2,29; 0,5%—2,39; 5%—3,11. Пример. К СВ с конц-ией Ф 6090 *мг/л* добавлен  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в конц-ии 0,5% и pH доведен до 7. После 4-кратной экстракции бензолом (равным объемом) конц-ия Ф в СВ снизилась до 220 *мг/л*; конц-ия Ф в бензоле  $\sim 6000$  *мг/л*. М. Гусев



9208 П. Метод удаления фенольных сточных вод (Method and a device for the disposal of phenol-containing waste water) [Klockner-Humboldt-Deutz A.-G.]. Англ. пат. 717484, 27.10.54

Фенольные сточные воды газогенераторных станций, работающих на угле, инжектируются в огневую зону газогенератора с таким расчетом, чтобы температура горения поддерживалась  $\sim 600^\circ$ . Приведены конструкция инжектора и условия его работы. Л. Милованов

См. также: Анализ: Na<sup>+</sup> 8426; Fe 8490, 8492; SiO<sub>2</sub> 8508; NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 8514; PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 8516, 8517; этиленгликоль 8576; окраска мурексидом в кислых р-рах 8355. Нормы: качество воды 7883. Физ.-хим. основы технологии: гидролиз солей 7647; коагуляция полиэлектролитами 7741; алюминаты Mg 7768; теория седиментации 10581; работа экстракторов 10621; 10623, 10632; непрерывнодействующая центрифуга 10635; обескремнивание воды MgO 7473. Новиты: закономерность процесса 7721—7724; синтез 9852, 9919. Водоемы и водотоки: основы гидрохимии 7893; гидрохимич. таблицы 7887

## ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Редактор М. О. Хайкин

9209. Крупный химический комбинат в Польше, включающий переработку топлива. Сенковский (Gigant polskiej chemii. Sękowski Stefan) Wiedza i życie, 1955, 22, № 9, 602—607 (польск.).

9210. К вопросу о путях использования углей месторождения Шаргун. Софнев И. С., Изв. АН УзССР, 1955, № 12, 23—27 (рез. узб.).

Приведены результаты исследования углей месторождения Шаргун на юге Узбекистана: технич. анализ, данные по обогащению и полукokesованию. Показано, что указанные угли относятся к группе К—2 или ПС и не могут дать прочего кокса, но могут быть использованы в качестве отощающих присадок к коксовой шихте; обогащение этих углей петрография, методом не улучшает их спекающих свойств. Брикетирование углей при давлении прессования 1500 кг/см<sup>2</sup> без предварительной обработки и без добавки связующих дает кондиционные брикеты. В. Кельцев

9211. Химия угля. Шо (La carbochimie. Chaux R.), Atomes, 1955, 10, № 117, 415—421 (франц.).

Популярный обзор пром-сти хим. переработки угля. М. С.

9212. Оптические свойства гумусовых углей и метод определения степени углефикации по показателям преломления. Крылова Н. М. Зап. Всес. минералог. о-ва, 1954, 83, № 1, 37—47

9213. Общие замечания по проблеме самопроизвольного окисления угля. Чакраворти (A general note on the problems of spontaneous oxidation of coal. Chakravorty S. L.), Indian Mining J., 1955, 3, № 9, 117—121, 116

Обзор. Библ. 47 назв. В. К.

9214. Пиридиновые основания сапропелевого дегтя. Федотова Л., Ванга Г., Latv. PSR Zinātnu Akad. Vestis, Изв. АН Латв ССР, 1956, № 5, 101—104 (рез. лат.).

Для исследования оснований взят деготь, полученный из сапропеля болота Слугу. Добельского района, Латвийской ССР, в котором было определено 9—10% оснований. Показано, что последние состоят в основном из соединений ряда пиридина и хинолина. В них не содержатся первичных аминов, но присутствуют вторичные. Авторами изучалась пиридин-пиридиновая фракция. Выделено идентифицировано 5 пиридинов:

пиридин,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -пиколины, 2,6-лутидин. 10%-ная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> извлекает из фракций дегтя лишь часть оснований. И. Марьясин

9215. Выход кокса при бертинировании угольной пыли месторождений Джергалан и Кок-Янтак. Калужный В. В., Найдич И. М., Тр. Ин-та вод. х-ва и энерг. АН КиргССР, 1956, № 3(6), 139—151

С целью изучения пригодности киргизских углей к высокоскоростной термич. переработке по новым схемам с комбинированным теплоносителем, а также получения данных для строительства энерготехнологич. комбината проведены опыты по скоростному бертинированию углей на установке, позволяющей прогревать угольную пыль в потоке перегретого пара за время менее 0,01 сек. при  $t$ -ре 520—628°, и быстрому «замораживанию» процесса разложения водяным дымом. Показано, что джергаланский уголь в этом процессе выделяет 5%, а кок-янтакский 2% летучих в-в (на горючую массу). Данными по выходу в составу газа установлено, что из угля в газ переходит 0,2—0,3% доли потенциального тепла. И. Марьясин

9216. Обзор коксоболезной промышленности Японии за 1953 г. (昭和 28 年に於ける我國ターコ業の回顧), コールタール, Корутару, Coal Tar, 1954, 6, № 4, 16—19, 20—36 (япон.).

9217. Упругости паров фракций каменноугольной смолы. Гарбер Ю. Н., Зыков Д. Д., Караваев Н. М., Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1956, № 4, 101—105

Излагается способ определения зависимости упругости паров различных фракций каменноугольной смолы от  $t$ -ры. Фракции каменноугольной смолы рассматриваются как бинарные смеси, одним компонентом которых является в-во с известной зависимостью  $p$ - $f(t)$ , а вторым компонентом — все остальные в-ва, кипящие выше или ниже, чем индивидуальное в-во. На основании эксперим. данных строится кривая фазовых равновесий, по полученным точкам которой находится средняя упругость паров сложного компонента. Затем по двум точкам кривой находится коэфф.  $A$  и  $B$  (характерные величины для данного в-ва) в ур-нии:  $\lg(p) = -(0,05223/T) A + B$ , где  $p$  — средняя упругость паров,  $T$  — абс.  $t$ -ра. Приводятся зависимости между средней  $t$ -рой кипения фракций и их средним мол. весом. И. Марьясин

9218. Химические, термодинамические и кинетические основы крекинга углеводородов смолы в горячих фильтрах с насадкой из кокса и железной руды. Бракетти (Chemische, thermodynamische und kinetische Grundlagen der Cracking von Teerkohlenwasserstoffen in Koks- und Eisenerzfiltern. Brachetti E. Barbara), Erdöl und Kohle, 1954, 7, № 9, 555—558 (нем.).

При переработке битуминозных углей в доменной печи выделяется газ, содержащий крекированные пары смолы; последние в виде каучукообразных отложений загрязняют газопроводы и газоочистительную аппаратуру. Разработан метод, по которому такой доменный газ пропускается при высокой  $t$ -ре через насадочный фильтр; при этом происходит крекинг тяжелых углеводородов в низкомолекулярные продукты, легко удаляющиеся обычными методами газоочистки. В фильтре в качестве насадки применен кокс и железная руда, используемые затем в доменном процессе. Рассмотрены термодинамич. основы крекинга, включая свободные энергии образования различных углеводородов в зависимости от  $t$ -ры; даны константы равновесия при образовании из элементов CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, бензола, циклопентана, н-октана. Рассмотрение кинетики крекинга газойля показало, что при  $t$ -рах 1000—1300° для практически полного разложения необходимо 1,5—2,5 сек. Эксперим. исследование процесса прове-

дено на лабор. установке с аэрозолями смолы, причем в качестве разбавителя применен азот. При  $t$ -рах 700—900° и времени контакта 1,77—2,5 сек. достигнуты степени разложения до 95%. В случае применения насадки из руды при  $t$ -рах выше 500° углеводороды смолы и продуктов крекинга восстанавливают окислы железа; вследствие этого в состав отходящего газа входит СО и СО<sub>2</sub>.

Н. Кельцев  
9219. Успехи в области применения деттей для дорожного строительства. Кон (Progrès récents dans l'emploi du goudron pour routes. Cone W. E.), Rev. gén. routes et aérod., 1953, 23, № 262, 50—55 (франц.)

9220. Развитие исследования в области дорожных деттей. Франк (L'évolution moderne de la recherche sur le goudron pour routes. Frank Heinz-Gerhard), Rev. gén. routes et aérod., 1953, 23, № 262, 36—42, 45—49 (франц.)

9221. Старение дорожных деттей. Леру (Le vieillissement des goudrons routiers. Leroux Marcel), Rev. gén. routes et aérod., 1953, 23, № 262, 23, 24, 27—35 (франц.)

9222. Значение дорожного деття в общей экономике. Коре (La place du goudron dans l'économie générale. Coré G.), Rev. gén. routes et aérod., 1955, 25, № 283, 34—44, 47—53 (франц.)

9223. Исследование влияния вакуума на эффективность разделения некоторых многоатомных соединений каменноугольной смолы ректификацией. Цыпкина О. Я., Ж. прикл. химии, 1955, 28, № 2, 185—192

Для разделения бинарных систем антрацен — карбазол (АК) и пирен — флуорантен (ПФ) расчетным путем определено необходимое число теоретич. тарелок (ЧТТ) при заданных факторах ректификации под давлением  $P$  от 1 до 760 мм рт. ст. Для АК упругость паров бралась из таблицы или рассчитывалась. Рассчитанная относительная летучесть (коэфф.  $\alpha$ ) при различных давлениях составила: 760—1,278; 400—1,323; 200—1,408; 100—1,469; 60—1,711; 40—1,937; 20—2,413; 10—2,549; 5—2,626; 1—2,720. ЧТТ при  $P=60$  уменьшается более чем вдвое против его значения при  $P=760$  а до  $P=20$  ЧТТ практически мало меняется. Для смеси АК достигается почти полное разделение, начиная с  $P=40$ —20 мм рт. ст. Для ПФ экспериментально определялась упругость паров каждого из компонентов до 300° и по этим данным по ф-ле Дюринга высчитались значения упругости в интервале выше ~300°. Рассчитанный коэфф.  $\alpha$  при различных  $P$  составил: 760—1,200; 400—1,231; 200—1,341; 100—1,440; 60—1,600; 40—1,700; 20—1,901; 10—2,153; 5—2,525; 1—3,181. ЧТТ при  $P=100$ —60 снижается более чем в 2—2,5 раза, против значения при  $P=760$ . Практически полное разделение ПФ при ЧТТ=20 начинается с  $P=60$ —40 мм рт. ст.

Н. Кондуков  
9224. Изомерные монометилнафталины. II. Исследование возможности применения некоторых фракций нефти для получения азеотропных смесей с нафталином. III. Исследование азеотропных смесей нафталина и 2-метилнафталина с нефтяными фракциями. IV. Азеотропный метод определения содержания нафталина в каменноугольной смоле. V. Приближенный метод определения содержания 2-метилнафталина во фракции изомерных монометилнафталинов, выделенной из каменноугольной смолы. VI. Исследование возможности азеотропного выделения нафталина из каменноугольной смолы. Щепаник (Izomeryczne monometylnaftaleny. II. Badania nad możliwością zastosowania pewnych frakcji ropy jako czynników azeotropujących dla naftalenu. III. Nafta jako czynnik azeotropujący dla naftalenu i 2-metylnaftalenu. IV. Azeotropowa metoda oznaczania zawartości naftalenu

w smole węglowej. V. Metoda oznaczania przybliżone zawartości 2-metylnaftalenu we frakcji izomerycznych monometylnaftalenów wydzielonej ze smoly węglowej. VI. Poszukiwanie w smole węglowej czynnika azeotropującego do usuwania naftalenu. Szczepanik R.), Przem. chem., 1953, 9, № 5, 263—271; № 6, 315—321; № 7, 375—379; № 9, 478—484; № 11, 589—596 (польск.; рез. русск., англ.)

Часть I см. РЖХим, 1954, 20745.

9225. Горючие сланцы как источник получения жидкого топлива. Саркар (Oil shale — a potential source of liquid fuel. Sarkar S. B.), Chem. Age India, 1956, 7, № 1, 75—77 (англ.)

Образцы горючих сланцев различных месторождений были подвергнуты низкотемпературному коксованию в спец. ретортах. Установлено, что выход масел при этом колеблется в довольно широких пределах: 11—48% при 3—5,3% газа и 49—86% твердого остатка. Полученные масла на 65—81% состоят из нейтр. масел. Способ переработки сланцев, применяющийся последние 15 лет шведской сланцевой компанией в Кварторне, технически оправдывает себя и позволяет сланцевым маслам конкурировать с аналогичными нефтепродуктами.

З. Векслер  
9226. Высокотемпературный сланцевый газ. Степанов П. И., Изв. АН ЭСРСР, 1955, 4, № 1, 57—64

Исследовались состав и теплотворность газа высокотемпературной перегонки эстонских сланцев в промышленной горизонтальной реторте Дидье при 750—800°. Показано, что высокотемпературное разложение сланца протекает с интенсивным выделением газа в две стадии. В первой стадии наблюдается высокая конц-ия фракций непредельных углеводородов C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> и большой выход газа (216 мм<sup>3</sup>/м), во второй стадии дококсовывания остатка выход газа низок (34 мм<sup>3</sup>/м), в нем почти нет непредельных, но увеличивается выход СО (31,5—70,8 об. % вместо 7,8—14,5 об. % в первой стадии). Конц-ия Н<sub>2</sub> вначале доходит до 29%, а к концу его составляет 9,8%. Аналогично выделяется СН<sub>4</sub>: 14—18% в первой и 10—2 в второй стадии. Во фракции C<sub>2</sub> 60—70% приходится на этилен. Средняя теплотворность газа в первой стадии 6200, во второй 2980, а общая 5800 ккал/мм<sup>3</sup>. Сравнение выхода газа при разложении сланца в лабор. реторте (330°), вращающейся реторте (450°), туннельной печи (480°) и при получении бытового (750°) и высокотемпературного (800°) газов показало преимущество последних методов (выход 400 и 250 мм<sup>3</sup>/м вместо 20—25 мм<sup>3</sup>/м при 450° в реторте и 480° в печи).

Н. Кондуков  
9227. Опыты в лабораторном газогенераторе, моделирующие процесс подземной газификации угля. Дзюниковский (Doświadczenia nad podziemnym zgazowaniem węgla w laboratoryjnym gazogeneratorze powierzchniowym. Dzunikowski Kazimierz), Prace Główn. inst. gór., 1956, № 182, 3—15 (польск.; рез. русск., англ., франц.)

Проведенные в Бельгии опыты газификации угля в условиях, тождественных с условиями подземной газификации, показали, что требуемые параметры процесса подземной газификации могут быть получены на наземном модельном газогенераторе (Г); поэтому с 1950 г. сначала в Бельгии, а затем в Польше было построено несколько модификаций таких Г, представляющих собой смениторованный блок топлива (кокса, каменного угля, бурого угля) длиной 10—20 м, прямоугольного или круглого сечения, окруженный шамотной и бетонной или стальной оболочкой с газовыми отводами на концах блока. Последний имеет внизу продольный канал и по длине систему вертикальных стволов. Г устанавливался горизонтально или наклонно, опыты велись на кислородном или паро-кислородном дутье. Опытами

показана принципиальная возможность осуществления процесса в блоке Г с получением газа устойчивого состава и теплотворностью  $>2000$  ккал/м<sup>3</sup>. Установлена существенная роль температурного фактора как в период розжига, так и по ходу процесса; при  $t$ -рах факела  $>1600^\circ$  достигались наилучшие показатели процесса. Разработанный метод анализа процесса позволял раздельно оценивать параметры параллельно протекающих процессов дегазации и газификации угля. Найдено, что после розжига слоя на кислородном дутье соотношение в дутье водяного пара и кислорода не должно превышать 1:1. Ориентировочно определены верхний и нижний пределы скорости течения кислорода по каналам, а также кол-во кислорода на 1 м<sup>2</sup> поверхности огневого забоя панели в час.

К. Зарембо  
9228. Получение газа из бурого угля. Фрага (Gas making from brown coal. Fraga Geoff de), Gas World, 1955, 142, № 3720, 1446—1448, 1461 (англ.)

Описаны схема и процесс произ-ва городского газа из буроугольных брикетов в газогенераторах Лурги на парокислородном дутье под давл. 30 атм, осуществляемый на новом за-де в Австралии. В. Кельцев

9229. Способы использования низкокалорийного угля. Ояма (低付炭の使い方. 大山剛吉), 化学と工業, Kagaku to Kogyo, Chem. and Chem. Ind., 1953, 6, № 9, 422—427 (япон.)

9230. Утилизация отходов углеобогащения для газификации. Герман М. Я., Карасик П. И., Тр. Днепропетр. хим.-технол. ин-та, 1955, № 4, 155—161

Приведены результаты опытов газификации отходов углеобогащения (породные хвосты) в газогенераторе двам. 2,6 м. Отходы, содержащие ~30% горючих в-в и 50—55% золы, газифицировались паровоздушным дутьем в смеси с 20% коксовой просевки (отход коксового произ-ва) и 2% CaO (для уменьшения шлакования и разрыхления шлака). Полученный с выходом 1,71 м<sup>3</sup> на 1 кг топлива газ имел теплотворность 1300 ккал/м<sup>3</sup>. Даны рекомендации по использованию отходов углеобогащения в качестве местного топлива для газификации. В. Кельцев

9231. Отбор проб промышленных газов, в частности коксового газа. Михаэлис (Die Probenahme von technischen Gasen, besonders von Koksofengas. Michaelis Paul), Glückauf, 1956, 92, № 9-10, 264—271 (нем.)

Рассмотрены способы и техника отбора проб коксового газа с описанием методики и аппаратуры; приведены правила отбора проб. В. Кельцев

9232. Метод определения усадки кокса. Тайц Е. М., Печковская З. Б., Завод. лаборатория, 1956, 22, № 3, 318—320

Предложен метод определения усадки угля при коксовании в условиях, близких к условиям промышленного коксования. Через образец измельченного угля, нагреваемого в металлич. стакане, пропущена нихромовая спираль, один конец которой соединен с индикатором; при нагреве угля и переходе его в пластич. состояние спираль закоксовывается и от усадки сжимается вместе с коксом, причем сжатие спирали фиксируется индикатором. Приводятся результаты определения этим методом усадки при коксовании углей пяти марок (Г, ПЖ, К, ПС, Д) при 460—800°. Метод позволяет изучать динамику усадки в зависимости от различных условий, напр. от выхода летучих в-в, степени измельчения угля, скорости нагрева, уплотнения угля и давления на угольную загрузку. В. Кельцев

9233 К. Твердое, жидкое и газообразное топливо. Изд. 5-е Брейм, Кинг (Fuel: solid, liquid and gaseous. 5th ed. Brame John Samuel Staf-

ford, King James Grieve, London, Edward Arnold, 1955, xii, 551 pp., ill., 50 sh.) (англ.)

9234 К. Технический справочник по топливу. Изд. 5-е, перераб. и расшир. Спирс (Technical data on fuel. 5th rev. and further enlarg. ed. Spiers H. M. London, Brit. Nat. Comm. World Power Conference, 1955, XV, 517 pp., ill., 25 sh.) (англ.)

9235 К. Вопросы теории брикетирования бурых углей. Ремесников И. Д. М., Углетехиздат, 1955, 72 стр. с илл., 2 р. 20 к.

9236 К. Коксохимический справочник. Гросман (Encyklopedia koksochemii. Grossman Andrzej. Kraków, Państw. Wydawn. Nauk., 1955, 73 s., il., 2,95 zł. Tekst maszynopis powiel.) (польск.)

9237 К. Теория коксования и ее применение в производстве. Тейницкий, Харват, Мюллер (Teorie koksování a její provozní aplikace. Tejnický Bohumír, Charvát Vladimír, Müller Vladimír. Praha, SNTL, 1954, 82 [2] str., 8,19 Kčs) (чеш.)

9238 Д. Исследование основных вопросов технологии коксования каменноугольного пека. Тихомиров Ю. Л. Автореф. дисс. канд. техн. н., Укр. н.-н. углехим. ин-т, Харьков, 1956

9239 Д. Качественные характеристики ископаемых топлив и слоевое сжигание твердых топлив в высокофорсированных топках локомотивов железнодорожного транспорта. Панов Н. И. Автореф. дисс. докт. техн. н., Моск. ин-т ниж. ж.-д. трансп., М., 1956

9240 П. Способ получения высокопроцентного сырого бензола из обогащенного поглотительного масла. Шмаленбах (Verfahren zur Gewinnung von hochprozentigem Vorprodukt aus angereichertem Benzolwaschöl. Schmalenbach Adolf) [Heinrich Koppers G.m.b.H.]. Пат. ФРГ 924883, 10.03.55

Предложен способ получения высокопроцентного сырого бензола из обогащенного поглотительного масла (ПМ) отгонкой его с водяным паром в колонне (К), имеющей отгонную и фракционирующую части, с возвратом получаемого безвод. конденсата наверх К в качестве флегмы, отличающийся тем, что флегма при стекании из фракционной в отгонную часть К частично отгонится из К и испаряется полностью или до остатка, а образующиеся при этом пары снова вводятся в фракционную часть К в пункте выше вывода флегмы. При нагреве ПМ, перед вводом его в К, в трубчатой печи, в конвекционную зону этой печи помещают отдельный змеевик для нагрева до  $t$ -ры испарения флегмы, выходящей из фракционирующей части К. Отличием способа является также добавление к испаряемой флегме перед ее нагреванием использованного ПМ. Приведена схема процесса. В. Кельцев

9241 П. Способ получения чистейших, совершенно не содержащих серы, бензола и его гомологов. Адамс (Verfahren zur Herstellung reinsten, völlig schwefelfreien Benzols oder Benzolhomologer. Adams Ernst) [Fa. Carl Still]. Пат. ФРГ 928898, 13.06.55

Чистейший, совершенно не содержащий S, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> или его гомологи (толуол, ксилол и т. п.) получают промывкой конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, причем после обычной промывки H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с последующей ректификацией или без нее полученный чистый C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> или его гомологи, либо бензолные продукты с меньшей степенью чистоты еще раз промывают конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в кол-ве, во много раз превышающем обычно применяемое (2,5—5%) для промывки чистого C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; затем его промывают р-ром NaOH и водой и подвергают тонкой ректификации. В качестве исходного фракционно применят технич. бензол, от которого сырьем монои перегонкой отделяют головную фракцию. 15300 кг отогнанной в узких пределах фракции технич. бензола, предварительно промытого H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> уд. в. 1,75 (90% бензола отгоняется при 79,85—80,3°, 95% до



80,4°, несulfурирующихся 0,8%, общей S 0,09%; отчетливая качеств. р-ция на тиофен), обрабатывают в смесителе 460 кг  $H_2SO_4$  уд. в. 1,84, после приливания к-ты размешивают еще 20 мин., отстаивают и удаляют к-ту. К 15 200 кг получаемого после такой обработки бензола прибавляют 7900 кг  $H_2SO_4$  уд. в. 1,84, и размешивают 20 мин. При последующем фракционировании в виде чистой фракции выделяют 62,4 вес. %  $C_6H_6$  от исходного сырья; получаемый  $C_6H_6$  обладает следующими характеристиками: 90% бензола перегоняется при 79,80—80,25°, 95% до 80,3°, несulfурирующихся 0%, бромное число 0, анионной S 0%, общей S 0%, тиофена 0%,  $CS_2$  0%, уд. в. 0,880,  $n_{D^{20}}$  1,499, т. заст. 5,45°.

В. Уфимцев

**9242 П.** Выделение фенолов из каменноугольных масел или смол. Хорн, Маршалл, Бонди (Recovery of tar acids from coal oils or tars. Horne Donald, Marshall Robert P., Bondy Herbert F.) [Low Temperature Carbonisation Ltd.]. Канад. пат. 515757, 16.08.55

Предложен непрерывный способ выделения фенолов (Ф) из каменноугольных смол, включающий: 1) промывку смолы водн. р-ром NaOH, 2) отделение р-ра от остаточной смолы, 3) подачу р-ра в экстракционную зону (ЭЗ), с противоположного конца которой противотоком вводится газовая смесь, содержащая  $\leq 20\%$   $CO_2$ , для разложения солей и выделения Ф; в ЭЗ поддерживается давл. 2—2,4 атм, 4) вывод из ЭЗ с конца, противоположного вводу р-ра, полученной смеси Ф и р-ра  $Na_2CO_3$ , 5) отделение свободных Ф от р-ра  $Na_2CO_3$ . Приведена схема установок.

В. Кельцев

**9243 П.** Выделение и очистка антрацена. Клейсе, Маруил (Separation and purification of anthracene. Kleiss Louis D., Marwil Stanley J.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2715647, 16.08.55

Предложен способ выделения и очистки антрацена (А), заключающийся в растворении сырого А в р-рителе, состоящем из моноалкильного эфира диэтиленгликоля с 1—4 атомами С в алкильной группе, охлаждении р-ра до образования кристаллов более чистого А и отделения кристаллов А от маточного р-ра.

В. Кельцев

**9244 П.** Извлечение углеводородов, битуминозных материалов из подземных залежей. Зобелл (Recovery of hydrocarbons, bituminous materials and the like. Zobell Claude E.) [Texaco Development Corp.]. Канад. пат. 509332, 18.01.55

Предлагается метод обработки углеводородных и битуминозных материалов, встречающихся в подземных залежах совместно с неорганич. породами (напр., сланцев), облегчающий отделение и извлечение этих продуктов и отличающийся тем, что указанные продукты, напр. сланцы, предварительно измельченные до сравнительно мелких ч-стиц, контактируются с соответствующим кол-вом водорода, свободного от  $O_2$ , в присутствии выделяющих водород микроорганизмов типа *Desulfohalobium desulfuricans* и *Sporovibrio*. Напр., водород выделяется за счет взаимодействия микроорганизмов *Clostridium* с карбогидратами. Указанные сланцы могут быть также помещены предварительно в питательную микробиологич. среду, облегчающую контактирование с водородом. Образующиеся продукты отделяются.

Л. Пашковская

**9245 П.** Способ газификации топлива. Флеш, Винклер (Verfahren zum Vergasen von Brennstoffen. Flesch Wilhelm, Winkler Fritz) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 899540, 14.12.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 21, 4974 (нем.)]

По предложенному способу газификации крупнозернистого или кускового топлива продувку воздухом производят 8 мин. сверху вниз, а паром 2 мин. снизу вверх, с приведением слоя топлива в подвижное состояние.

В. Кельцев

**9246 П.** Получение окиси углерода и водорода путем неполного окисления твердых топлив. Мозес (Preparation of carbon monoxide and hydrogen by partial oxidation of carbonaceous solids. Moses Douglas V.) [E.I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2716598, 30.08.55

Предложен непрерывный процесс получения CO и  $H_2$  при неполном горении пылевидного угля в 90%-ном  $O_2$ . Процесс осуществляется в вертикальной цилиндрич. зоне горения, в которую через горелки, расположенные друг против друга в плоскости, перпендикулярной к оси зоны, вводится смесь уголь-пар-кислород, приготовленная в две стадии: сначала смешивается уголь и пар, затем добавляется  $O_2$ . Образующиеся в зоне горения отдельные пламена пересекаются между собой в плоскости горелок; зола угля расплавляется и выводится вниз из зоны в виде жидкого шлага вместе с частью газообразных продуктов. Поддержание вытекающего шлага в текучем состоянии обеспечивается теплообменом его с фронтом пламен и частью выводимого с ним газа. Приводится схема процесса.

В. Кельцев

**9247 П.** Производство топливного газа, содержащего метан. Тоттчек (Fuel gas containing methane production. Totzek Friedrich) [Koppers Co., Inc.]. Канад. пат. 515904, 23.08.55

Процесс произ-ва газа, содержащего CO,  $H_2$  и  $CH_4$ , включает: получение суспензии твердого тонкоизмельченного углеродистого топлива в газе, содержащем свободный  $O_2$ , при давлении выше атмосферного и т-ре ниже т-ры воспламенения упомянутого топлива, в соотношении, при котором только часть этого топлива экзотермически реагирует с  $O_2$  газа; введение струи полученной суспензии в реакционную камеру вдоль ее оси при давлении в камере выше атмосферного и т-ре выше т-ры воспламенения топлива, благодаря чему соответствующая часть топлива сгорает; введение вдоль стенок реакционной камеры, вокруг струи суспензии в направлении этой струи, кольцеобразного потока пара; контактирование смеси CO и  $H_2$ , образовавшихся при р-ции между несгоревшей частью топлива и паром, под давлением выше атмосферного с полукоксом. Смесь CO и  $H_2$  может быть охлаждена до 500—800° без существенного изменения давления, прежде чем она приводится в контакт с полукоксом. Смесь CO и  $H_2$  можно охладить у выхода из реакционной камеры прямым контактированием с частью газа, охлажденным контактом с полукоксом.

В. Шер

**9248 П.** Способ конверсии окиси углерода. Бауманн (Verfahren zur Kohlenoxyd-Konvertierung in einem Rohgas, z. B. Wassergas. Baumann Friedrich). Пат. ГДР 9597, 12.04.55

При каталитич. конверсии CO сырого, напр. водяного газа, для получения высокопроцентного  $H_2$  или смеси  $CO+H_2$  для синтеза с применением циркулирующего потока горячей воды для увлажнения исходного газа и осушки конвертированного газа предложено часть этого потока горячей воды, направляющегося от увлажнителя к осушителю, использовать для увлажнения исходного газа и частичной конверсии CO в нем. Приведена схема процесса.

В. Кельцев

**9249 П.** Выделение смол и восков из угля. Сиддики (Recovery of resins and waxes from coal. Siddiqui S.). Австрал. пат. 166470, 19.01.56

Предложен способ выделения смол и восков из угля с одновременным освобождением от S и улучшением качества угля, заключающийся в том, что пылевидный уголь подвергается действию перегретого пара при т-ре ниже т-ры карбонизации угля (200—330°).

В. Кельцев

**9250 П.** Способ получения синтетических веществ из каменноугольных пеков. Шлумбергер, Хольтманн (Verfahren zur Herstellung von Kunststoffen

aus zu fluxenden Steinkohlenteerpechen. Schlumberger Hans, Holtmann Werner [Gelsenkirchener Bergwerks-A.-G.]. Пат. ФРГ 914675, 8.07.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 15, 3502 (нем.)] Предложен способ получения синтетич. в-в из каменноугольных смол или пеков с т. размягч.  $>110^{\circ}(130^{\circ})$  и содержанием свободного С  $>45\%$ , отличающийся тем, что из указанных продуктов путем вакуумной дистилляции удаляются углеводороды, выкипающие до  $\sim 400^{\circ}$ , после чего остаток разжижается отогнанными углеводородами, кипящими в пределах  $250-350^{\circ}$ .

В. Кельцев

9251 П. Метод сероочистки газов сухой перегонки угля. Хофмейстер, Байерлейн (Verfahren zur Entschwefelung von Kohlendestillationsgasen. Hofmeister Bernhard, Bayerlein Karl) [F. J. Collin A.-G. zur Verwertung von Brennstoffen und Metallen]. Пат. ФРГ 936058, 1.12.55

Предложен метод сероочистки газов сухой перегонки угля с помощью  $\text{NH}_3$ -воды, отличающийся тем, что: а) газовый поток разделяется на две части, причем первая часть очищается от  $\text{H}_2\text{S}$  циркулирующей  $\text{NH}_3$ -водой, а вторая часть освобождается от  $\text{NH}_3$  и большей части  $\text{H}_2\text{S}$  с помощью газового конденсата, б) оба сточных р-ра затем смешиваются и подаются в десорбер для удаления  $\text{H}_2\text{S}$ ; после десорбера часть р-ра, соответствующая стоку из второй ступени процесса, отводится на аммиачный з-д, а остальное его кол-во возвращается в цикл сероочисточной очистки. Тепло одной части р-ра, выходящего из десорбера, используется для подогрева в трубчатом теплообменнике р-ра, направляемого в десорбер, а тепло другой части — для непосредственного подогрева р-ра, направляемого на аммиачный з-д. По варианту патента часть р-ра после очистки газа свежей водой направляется на циркуляцию для очистки газа от  $\text{NH}_3$ . Дана схема процесса. Н. Кельцев

См. также: Классификация углей 7858, 7859, 7861, 7863. Происхождение углей 7860. Коксохимич. произ-во 7565, 7566, 10617, 10619. Анализ продуктов перераб. угля 8559. Очистка газов перераб. каменного угля 10549. Св-ва углей 7509. Сточные воды 9171, 9172, 9206—9208

## ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

Редакторы И. М. Руденская, М. О. Хайкин

9252. IV Международный нефтяной конгресс (Рим 6—15. VI. 1955). Гурка (IV Światowy Kongres Naftowy (Rzym, 6—15. VI. 1955). Górka H.), Nafta (Kraków), 1955, 11, № 11, 264—266 (польск.)

9253 IV Международный нефтяной конгресс. Величкович (IV svetski kongres o nafti. Velickovic D.), Tehnika, 1955, 10, № 12, 1700—1702 (серб.-хорв.)

9254. IV Международный нефтяной конгресс в Риме. — (IV Weltkongress der Petrol-Chemie im Rom.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, 81, № 26, 759 (нем.)

9255. 128-я сессия Американского химического общества в Миннеаполисе, Миннесота, проходившая с 11 по 16 сентября 1955 г. (рефераты докладов, прочитанных в секции химии нефти). Хорн (128. Tagung der American Chemical Society. Minneapolis, Minn., 11. bis 16. September 1955. (Referate über die in der Abteilung Erdölchemie gehaltenen Vorträge). Horn O.), Erdöl und Kohle, 1956, 9, № 4, 245—251 (нем.)

9256. Номенклатура химических соединений, содержащихся в нефти. Александер (Petrochemicals acquiring uniform nomenclature. Alexander Mary), Oil and Gas J., 1953, 52, № 12, 341, 343—348, 350 (англ.)

9257. Нефтяная промышленность Италии. Часть I. Состояние и перспективы. Часть II. Переработка нефти. Часть III. Нефтехимическая промышленность. Падовани, Джирелли (Italy's hydrocarbon industry P. I. Background and development; p. II. Development of the refining industry; p. III. The petrochemical industry. Padovani Carlo, Girelli Alberto), World Petrol. 1955, 26, № 6, 102—106; 107—110; 111—113 (англ.)

9258. Обзор развития нефтеперерабатывающей и коксохимической промышленности Японии. Айдо (石油精製と石炭乾溜工業. 安東新午), 化学と工業, Kagaku to kōgō, Chem. and Chem. Ind., 1953, 6, № 10, 510—513 (япон.)

9259. Состояние нефтеперерабатывающей промышленности Японии. Каваса (わが石油精製業界の現状. 石油化学工業との関連において. 川瀬義和), コールタール, Kōryū taru, Coal Tar., 1954, 6, № 12, 5—11 (япон.)

9260. Обзор развития нефтеперерабатывающей промышленности Японии. Хаяси (石油精製業界の概観. 林茂), 工業化学雑誌, Kōgō kagaku zasshi J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec. 1955, 58, № 1, 1—4 (япон.)

9261. Развитие химической переработки нефти в США. Маккиттош, Стейнер (Petroleum — chemical developments in the U.S.A. Mackintosh C.F.M., Steiner H.), Petrol. Times, 1955, 59, № 1522, 1271—1273 (англ.)

9262. Нефтеперерабатывающий завод «Борис Кидрич» в Риеке. Кенция (Razvojni put Rafinerije nafte «Boris Kidrič» na Rijeci. Kerčija Radenko), Kemija i industriji, 1955, 4, № 8, 163—164 (хорв.)

9263. Нефтеперерабатывающий завод компании Esso в Фауле. [Англия]. — (The Esso refinery at Fawley), Passenger Transport, 1955, 112, № 2860, 611—612, 615—616 (англ.)

9264. Нефтеперерабатывающие заводы Франции, Бельгии, Голландии и Люксембурга. Барон (Les raffineries de pétrole France et Benelux. Baron Madeleine), Techn. et applic. pétrole, 1954, N hors série, 9—119 (франц.)

9265. Нефтеперерабатывающий завод «Irom» в Маргере (Италия). Установки и противопожарное оборудование. Паджус (La raffineria «IROM» di Marghera. Impianti e servizi. antincendi. Pagius P.), Antincendio, 1955, 7, № 7, 391—394 (итал.; рец. англ., нем., франц., исп.)

9266. Нефтеперерабатывающий завод в Бомбее. — (Stanvac's Bombay refinery opened.), Petroleum, 1955, 18, № 8, 301 (англ.)

9267. Нефтеперерабатывающий завод Arthur Bernardes в Бразилии. — (Refinaria Arthur Bernardes.), Rev. mens. inds Brasil., 1956, 24, № 272, 31—33 (порт.)

9268. Нефтеперерабатывающие заводы Австралии. Флетчер (Australia's new oil refineries. Fletcher H. Bowden), Consulting Engr., 1955, 10, № 2, 28—30 (англ.)

9269. Нефтеперерабатывающий завод в Алтоне в Австралии. Сиднор (Stanvac starts up Altona — Australia's first complete refinery. Sydnor Ashley R., Jr), Mines Mag., 1955, 45, № 10, 109—111, 128 (англ.)

9270. Нефтеперерабатывающий завод в Квинане, в Западной Австралии. — (Kwinana refinery.), Chem. Engng and Mining Rev., 1955, 47, № 10, 376—378, 383—386, 391—394, 399, 401—402 (англ.)

9271. Автоматизированная установка по переработке газа. Сатерленд, Свинделл (Oneman operation at Sarepta. Sutherland J. A., Swindell C. M.), Oil and Gas J., 1955, 53, № 50, 180—182 (англ.)

Приведена схема абсорбционной установки в Сарепта (США), перерабатывающей 280 000  $\text{м}^3$  газа высокого давл. (70  $\text{атм}$ ) и 56 000  $\text{м}^3$  газа низкого давл. (17,5  $\text{атм}$ ) в сутки. Извлечение  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  составляет 95%,  $\text{C}_3\text{H}_8$ —50%; суточная продукция установки: 260 000 л смеси газолена и дистиллата и ~60 000 л сжиженного газа.

Н. Кельцев

**9272. Изучение состава нефти и нефтепродуктов и методы их исследования (Всесоюзное совещание).** Кусаков М. М., Панов В. В., Вестн. АН СССР, 1956, № 6, 130—133

Обзор докладов и итоги Всесоюзного совещания, организованного Академией Наук СССР и М-вом нефтяной промышленности 16—20 января 1956 г. в Москве по вопросу изучения состава и свойств нефти, светлых нефтепродуктов, смазочных масел и высокомолекулярной части нефти, а также разработки методов их исследования и определения путей дальнейшего развития работ.

И. Руденская

**9273. Углеводородный состав битковской и радченковской нефти.** Сергиенко С. Р., Скляр В. Т., Тр. Ин-та нефти АН СССР, 1956, 8, 191—198

Битковская и радченковская нефти относятся к малосернистым нефтям смешанного типа с преобладанием нафто-парафиновых углеводородов во фракциях, выкипающих до 350°. Радченковская нефть — легкая, малосмолистая, парафинистая. Битковская — тяжелая, с высоким содержанием смол и парафина. Отмечена хорошо выраженная кристаллизация твердых углеводородов из битковской нефти и легкая отдача ими масла. Причиной этого является отсутствие заметных кол-в парафиновых углеводородов изостроения и высокое содержание асфальтенов. Сочетанием карбамидного метода и четкой ректификации из фракции 150—200° битковской нефти выделены количественно  $\text{C}_9\text{H}_{20}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  и  $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ . Показано, что при карбамидном методе выделения парафиновых углеводородов дихлорэтан более удобен, чем петр. эфир или изоктан. Приведены микрофотографии парафинов, выделенных из различных фракций исследованных нефтей.

Б. Энглин

**9274. Декалин и его гомологи в некоторых советских нефтях.** Тончиев А. В., Нифонтова С. С., Сучкова А. А., Сушик Р. Я., Тр. Ин-та нефти АН СССР, 1956, 8, 21—29

Керосины досорской, эхабинской, небит-дагской и ромашкинской нефти разгоняли на фракции, которые затем деароматизировали обработкой 98%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или адсорбцией на силикагеле. Деароматизированные фракции подвергались исчерпывающему дегидрированию над  $\text{Pt} - \text{Fe}$ -катализатором. Образовавшиеся ароматич. углеводороды обработкой пириновой к-той извлекали из катализатора или из ароматики, десорбированной с силикагеля. Пикраты и выделенные из них ароматич. углеводороды анализировали. Установлено, что в эхабинском, небит-дагском и ромашкинском керосинах присутствуют декалин и его метилированные гомологи. В досорском керосине декалин не обнаружен, но найдены его метилированные гомологи.

Б. Энглин

**9275. О нахождении в нефти высокомолекулярных соединений, способных образовывать кристаллические тела.** Меликадзе Л. Д., Ушараули Э. А., Чавчавадзе Д. Г. (ნავთობში კრისტალური სხეულების წარმოქმნის უნარის მქონე მაღალმოლეკულური ნაერთების შემცველობის შესახებ). მედიკაქი ლ., უშარაულაი ე., ქვეყანაში დ., საქ. სსრ მეცნ. აკად. მომხმ., 1956, 17, № 4, 317—320 (груз.); Сообщ. АН ГрузССР, 1956, 17, № 4, 317—320 (русс.)

Исследовано влияние термич. и каталитич. воздействия и селективных р-рителей на процесс выделения высокомолекулярных соединений из нефти. Установлено,

что выделенные из высокомолекулярной ароматики люминесцирующие кристаллич. компоненты имеют генетич. связь с нефтью, а не образуются в процессе их выделения по методу авторов. Последний заключается в том, что широкая масляная фракция вакуумной перегонки нефти обрабатывается анилином для извлечения из нее ароматич. углеводородов. Анилин удаляется перегонкой, а остаток его — обработкой  $\text{HCl}$ . Полученную смесь ароматич. углеводородов разгоняют в вакууме на узкие фракции, которые затем подвергают хроматографии. разделение.

Б. Энглин

**9276. Изучение состава нефти (2—3). 2) Состав легких масел сахалинской нефти Оха. 1. О ненасыщенных углеводородах. 3) И. О насыщенных углеводородах.** Комацу Мицун, Кимура (石油成分の研究. 第2~3報. 小松茂, 三井啓策, 木村作治郎), 日本化学雑誌. Нихон кагаку заасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec, 1953, 74, № 5, 341—346 (япон.)

**9277. Оптическое вращение нефтей.** Амосов Г. А., Тр. Всес. нефт. и-н. геол.-развед. ин-та, 1955, № 83, 196—230

**9278. Коэффициент сжатия нефтей.** Рошаль С. Е., Виноградов К. В., Тр. Азерб. н.-и. ин-та по добыче нефти, 1955, № 2, 234—245

Получен график и ф-ла для определения коэфф. сжатия дегазированных нефтей в зависимости от т-ры и уд. веса нефти. Экспериментально подтверждено отклонение сжимаемости смесей от закона аддитивности. Получены график и ф-ла для определения коэфф. сжатия насыщ. газом нефтей.

Резюме авторов

**9279. Применение γ-радиографии при хранении нефтепродуктов. I. Бейте (Gamma-radiography in oil storage installations—I. Bates C. C.), Petroleum, 1954, 17, № 8, 288—291 (англ.)**

**9280. Свойства нефтяных эмульсий. Часть 1. Свойства диспергированной воды и диэлектрические постоянные. Часть 2. Диэлектрические потери высокочастотной установки. Часть 3. Свойства текучести. Часть 4. Междофазное натяжение сырой нефти и воды.** Фукусима, Итимура (原油エマルジョンの性状に関する研究. 第1報. 分散相の性状及び透電率. 第2報. 高周波損失. 第3報. 流動性. 第4報. 原油と水の界面張力. 福島健重, 市村孝), 工業化学雑誌, Kōgō kaгаку заасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 12, 955—956, 956—958, 958—960; 1954, 57, № 4, 328—330 (япон.)

**9281. Нефть и ее производные. Часть I. П. Сантус-Диас (Petróleo e seus derivados. I. P. Santos Dias Mario Dos.); Rev., brasileira quim, 1953, 36, № 212, 136, 138, 140, 142; № 213, 190, 192, 194; № 214, 246, 248, 250, 251 (порт.)**

**9282. Усовершенствование нефтеперегонных процессов. Камш Миеки (Pokroky v provozni destilacii goru. Káš P., Misik M.), Paliva, 1955, 35, № 11, 326—329 (чеш.; рез. русск., нем.)**

**9283. Увеличить отбор светлых нефтепродуктов на действующих заводах.** Овчинников Б. Н., Верещагин А. Н. (增加輕質石油產品的提取量. Овчинников Б. Н., Верещагин А. Н.), 化学世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 7, 325—327 (кит.)

Перевод. См. РЯХим, 1956, 62582.

**9284. Поверхностноактивные вещества для нефтяной промышленности. Сакураи (石油工業と界面活性剤. 櫻井善三郎), 燃料協会誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1954, 33, № 331, 569—579 (япон.; рез. англ.)**

**9285. Расширение сырьевой базы нефтехимической промышленности.** Кренцель Б. А., Вестн. АН СССР, 1956, № 6, 133—135

Обзор докладов и итоги совещания научно-технич. совета при Президиуме Академии Наук СССР 26 марта



1956 г. по вопросам хим. переработки нефтяных углеводородов, состоянии произ-ва непредельных газообразных углеводородов из нефтяного сырья и путях дальнейших опытно-исследовательских работ. И. Руденская 9286. Разделение углеводородов с разной степенью насыщенности. Кельцев Н. В., Химия и технол. топлива, 1956, № 6, 38—43

Для разделения газообразных углеводородов (ГУ), имеющих равное кол-во атомов С, но отличающихся степенью насыщенности, получил широкое распространение хроматографич. метод в движущемся слое адсорбента. Процесс разделения смесей предельных и непредельных ГУ в движущемся слое активированного мелкопористого силикагеля АСМ, выпускаемого Воскресенским комбинатом, изучался на эксперим. установке. Смесь подавалась из баллона в адсорбционную часть установки, поглощалась силикагелем, после чего адсорбент с поглощенными ГУ нагревался в десорбционной части с помощью электропечи и продувался газом, а регенерированный адсорбент возвращался в цикл. Для отбора фракций служили тарелки отбора газа с диаметром переточной трубки 15 мм, высотой 25 мм. Выделившиеся при десорбции ГУ отбирались в 2 газометра; в них определялось содержание CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и непредельных углеводородов, а уд. вес газов определялся пикнометром. Опыты проводились на смеси, состоящей (в %) из: углекислого газа 0,3, пропилена 2,2, пропана 20,7, бутана 19,1, бутана 43,1, высших углеводородов 12,2 и азота 2,4%, а также на бутан-бутеновой смеси из: изобутилена 11,6, н-бутилена 22,1, н-бутана и изобутана 63,1, н-пентана 3,2, изопентана и изоамилена. Установлено, что возможно получить конц. 97%-ную фракцию ГУ непредельного ряда. Содержание непредельных в парафиновой фракции можно снизить до 6—10% при содержании 35% и более в исходной смеси. Метод может быть применен при переработке коксового газа, газов крекинга, пиролиза, платформинга и др. У. Андрес

9287. Сера из нефтяного сырья. Андеграфф (Sulfur. Updegraff Norman C.), Petrol. Process., 1954, 9, № 9, 1404—1406 (англ.)

Краткий обзор развития произ-ва S в США на основе природных газов и газов нефтеперерабатывающей промышленности за последние 10 лет. Г. Марголина

9288. Получение серы из нефти в Канаде. — (Recovery of sulphur from oil in Canada.—), Gas J., 1955, 283, № 4812, 507, 508, 510 (англ.)

9289. Водород из нефти. Шервуд (Idrogeno ottenuto dal petrolio. Sherwood P. W.), Riv. ital. petrol., 1954, 22, № 259, 58—62 (итал.)

9290. Сбыт и использование водорода. Джеймс (Hydrogen — its markets and uses. James Robert L.), Petrol. Refiner, 1955, 34, № 6, 171—172 (англ.)

Рассмотрены перспективы использования H<sub>2</sub>, выделяемого в процессах каталитич. реформинга. Г. Марголина

9291. Городской газ из нефтяного сырья. Руф (Stadtgas aus Heizölen. Ruf H.), Bull. Verein. Schweiz. Petrol.-Geol. und Ingr., 1956, 22, № 63, 55—56 (нем.)

Краткая информация о развитии во Франции и Англии новых методов произ-ва городского газа из нефтяного сырья (процессы Segas, Onia-Gegi и др.). П. Богаевский

9292. Установка по газификации нефтяных остатков для производственных нужд. Грайндрод (An oil gasification plant for industrial purposes. Grindrod John), Combustion and Boilerhouse Engng, 1955, 9, № 11, 339—340 (англ.)

9293. Применение процесса ONIA-GEGI каталитического крекинга тяжелого жидкого топлива для производства газа с высокой теплотворностью. Делъ-соль, Бийон, Пийуа (Application du procédé

ONIA-GEGI de cracking catalytique de fuel oils lourds à la production de gaz à haut pouvoir calorifique. Delsol R., Billion R., Pillou M.), J. Usines Gaz., 1953, 77, № 9, 301—302 (франц.)

9294. Процесс ONIA-GEGI. Робертсон, Гаррисон (The ONIA-GEGI process. Robertson N. J., Harrison H. C.), Gas J., 1953, 275, № 4712, 770—773 (англ.)

9295. Применение остаточных жидких топлив для получения городского газа. Грайндрод (Residual fuel oil makes town gas. Grindrod John), Canad. Oil and Gas. Inds, 1954, 7, № 11, 56—57 (англ.)

9296. Газификация углеводородов нефти с целью пополнения ресурсов природного газа для городского газоснабжения. Морган (Gasificazione degli idrocarburi per integrare il gas naturale nelle distribuzioni cittadine. Morgan Jerome J.), Gas (Roma), 1955, 5, № 7—8, 213—216 (итал.)

9297. Современные крекинг-процессы в нефтяной промышленности. Виллиг (Moderne crackverfahren in der Erdölindustrie. Willig E.), Erdöl und Kohle, 1954, 7, № 9, 561—565 (нем.)

Приводятся схемы р-ций крекинга углеводородов и перечень катализаторов с указанием типа хим. превращений, протекающих на каждом из них. Обзор современных методов крекинга Гудри, Гудрифлоу, ТСС, реформинга, крекинга с псевдооживленным катализатором. В заключение дан перечень крекинг-установок в ФРГ с указанием систем и мощностей.

Н. Жданова

9298. Реакторы для опытных установок. Мосс (Design of pilot plant reactors. Moss F. D.), Industr. and Engng Chem., 1953, 45, № 10, 2133—2138 (англ.)

Рассматриваются значение условий р-ции при выборе реактора для проведения процессов окисления, гидрирования, хлорирования, изомеризации, каталитич. крекинга и др., а также возможность использования его для изучения процесса и характерные особенности конструкции реактора и вспомогательного оборудования опытной установки. А. Чочиа

9299. «Кат»-реформинг. Титер, Боргерсон, Бекбергер (Sinclair's «cat» reforming process. Teter J. W., Borgerson B. T., Beckberger L. H.), Petrol. Process, 1953, 8, № 10, 1519—1523 (англ.)

Описан процесс каталитич. реформинга, в котором применяется Pt-катализатор RD-150 обладающий высокой ароматизирующей активностью по отношению к парафинам, что позволяет получать высокооктановые продукты из бензино-лигроиновых потоков с низким содержанием нафтенных, при отсутствии нежелательного процесса крекинга парафинов в легкие газы. Катализатор активен также в отношении изомеризации и дегидрирования нафтенных, что делает его пригодным для переработки разнообразных видов сырья; он довольно устойчив к отравлению S и металлами, так что при умеренном содержании S в сырье можно обходиться без предварительной его обработки. Катализатор легко регенерируется воздухом, разб. инертным газом. При непрерывном процессе работы катализатор, в определенных условиях, сохраняет активность в течение 3—6 месяцев. Приведены результаты ароматизации фракций C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub> и C<sub>8</sub>, а также даны характеристика сырья и выходы этих фракций из различных нефти.

Н. Жданова

9300. Целесообразность термического крекинга лигроиновой фракции, полученной при каталитическом крекинге. Поллок (Thermal cracking of cat naphtha? Pollock Andre W.), Petrol. Refiner, 1955, 34, № 2, 127—128 (англ.)

9301. Улучшение качества лигроинов каталитиче-

ским реформингом. Фостер (Catforming «civilizes» naphtha. Foster Arch L.), Petrol. Engr, 1955, 27, № 2, C33—C34, C36 (англ.)

9302. Лабораторная установка каталитического крекинга с псевдооживленным катализатором. Райс, Карпентер, Аккерман (Small scale fluid catalytic craking unit. Rice T., Carpenter J.K., Ackerman C. D.), Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 8, 1558—1561 (англ.)

Приводится схема установки производительностью 400—1400 г/час при загрузке катализатора 1700—3000 г, в которой воспроизведены основные параметры работы промышленных установок; работа ведется без рециркуляции. Приведены результаты работы установки, свидетельствующие о том, что получаемые на ней данные аналогичны результатам работы опытной установки с точной производительностью 320 л.

А. Чочиа

9303. Износ катализаторов крекинга при реактивации. Икэбэ, Хара, Мита (石油接觸分解觸媒の再生劣化について, 池邊清, 原伸宜, 三田幸太郎), 工業化学雑誌, Kōgō Kagaku Zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 9, 711—714 (япон.)

9304. Изменение в схеме питания водой котла-утилизатора установок каталитического крекинга. Черек М., Новости нефт. техники, Нефтепереработка, 1955, № 3, 8—10

9305. Гудрифлоу. Хог (Houdriflow. Hoge A. Wesley), Petrol. Engr, 1954, 26, № 4, C-86, C-88, C-89 (англ.)

Описана усовершенствованная конструкция установок крекинга с движущимся слоем катализатора (гудрифлоу), в которых реактор и регенератор объединены в одном аппарате. Процесс проводят при  $t$ -ре 455—500°, давл. 0,35—0,7 атм, объемной скорости 1,5—4 и отношении катализатор : углеводороды 3—7. В качестве катализатора применяются синтетич. алюмосиликаты, природные глины и спец. серостойкие катализаторы. Сырьем служат фракции сырой нефти от лигроина до гудрона. Степень превращения, составляющая 50—60% за один проход, может быть повышена до 90% в случае применения рециркуляции при отношении катализатор : свежее сырье 1 : 1. Моторный бензин, получающийся в результате процесса с выходом ~ 65 об.%, имеет октановое число 88—94, а с 3 мл ТЭС 95—99. Кроме бензина получается также (в %) легкий газойль 7, тяжелый газойль 2, бутаны 10, бутены 10, пропан 5, пропилен 8; отложения кокса на катализаторе — 7,8 вес. %. Приводится схема процесса. Паро-жидкостная смесь сырья контактируется в реакционной зоне, расположенной наверху колонны, с катализатором. Спускающийся под действием силы тяжести катализатор отпаривается в противотоке водяным паром низкого давления от углеводородов, а затем регенерируется в двух секциях путем выжигания кокса воздухом также в противотоке. Избыток тепла регенерации снимается водой, циркулирующей по змеевику, и используется для получения пара. Пневмотранспорт катализатора осуществляется в плотном слое смесью газов регенерации и пара. Сообщается, что в США находится в эксплуатации 14 установок гудрифлоу с общей производительностью ~ 30 000 т в сутки, а 5 установок мощностью 15 000 т в сутки строятся.

Н. Кельцев

9306. Получение ароматических углеводородов из нефти. Цутия (石油系芳香族炭化水素の製造法について, 土屋敦彦), 有機合成化学協会誌, Юки госэй какаку кёкайси, J. Soc. Organ Synth. Chem. Japan. 1955, 13, № 12, 555—565 (япон.)

Обзор. Библ. 19 назв.

9307. Реформинг на углеродных катализаторах. Санфорд, Фридман (Reforming with carbon catalysts. Sanford Robert A., Friedman Bernard S.), Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 12, 2568—2571 (англ.)

Описаны исследования процесса реформинга нефтяного сырья на активированном угле, промотированном различными солями и основаниями, что позволяет свести к минимуму крекинг и значительно усилить  $r$ -ции дегидрогенизации.

Н. Кельцев

9308. Комбинированный метод глубокой гидрогенизации. Лавровский К. П., Макаров Д. В., Назарова Л. М., Тр. Ин-та нефти АН СССР, 1956, 8, 145—154

Изучен комбинированный метод глубокой гидрогенизации мазута ромашкиной нефти на опытных установках проточного типа. Исходный мазут ( $d_4^{20}$  0,965, выкипает до 350°—10,3%, от 350 до 400°—17,8%), замешанный с 2% Fe-катализатора на угольном основе, однократно гидрировали в трубчатом реакторе при 470° и 350 атм с производительностью 2,5 кг/л. час. Продолжительность контакта 3 мин. Полученный с выходом 90% гидрогенизат подвергали разгонке и от него отделяли остаток, кипящий > 470° (в кол-ве 7,8% на мазут) и содержащий 23,5% асфальтенов. Широую фракцию (с конц. кип. — 470°), не содержащую асфальтенов, направляли на гидрирование над высокоактивным стационарным катализатором ( $W\text{O}_3$ ) при 390—400° и 200 атм с производительностью 2,0 кг/л. час и коэфф. расайкла 1,08. Отравления катализатора не наблюдалось и выход гидрогенизата ( $d_4^{20}$ —0,7995, бензина с конц. кип. 200°—43,5%, газойль ст. кип. 200—340°—46,5%, содержание ароматич. углеводородов 22,5%, нафтенопарафиновых —77,5%, S-O составил 97%). Комбинированный метод глубокой гидрогенизации остаточных нефтепродуктов, богатых асфальтенами и смолами, позволяет значительно интенсифицировать процесс, сократить расход  $H_2$  и получить с хода установки без дополнительной обработки обессеренное моторное топливо высокого качества с выходом 79,5%, считая на мазут. Технологич. схема и аппаратура комбинированной глубокой гидрогенизации значительно проще промышленных установок с плавающим катализатором.

В. Энглин

9309. Метод расчета равновесного испарения нефтяных фракций в присутствии водорода, под высоким давлением. Морикава, Такаги, Ногуты, Сукэно (高圧水素存在下石油溜分の蒸発線圖の作成法. 森川清, 高木智雄, 野口昭雄, 助野敏雄), 化学工学, Kagaku Kōgaku, Chem. Engng (Tokyo), 1955, 19, № 2, 50—57 (япон.)

9310. Конверсия некоторых высокомолекулярных углеводородов с водяным паром. Кацман С. В., Мухоменов Д. В., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 6, 955—957

Изучена конверсия с водяным паром  $n$ -декана, бензола, нафталина и  $\alpha$ -метилнафталина на промышленном Ni-катализаторе, используемом при конверсии метана для получения  $H_2$ . Предварительно катализатор обрабатывали  $H_2$  при 700° в течение 2 час. В газообразных продуктах  $r$ -ции разложения углеводородов содержится ~ 70%  $H_2$  и 10—20%  $CO_2$  и CO. Соотношение  $CO_2$  : CO увеличивается с понижением  $t$ -ры, глубины превращения и уменьшением содержания  $H_2O$ . Показано, что получение технич.  $H_2$  в смеси с  $CO_2$  и CO может быть осуществлено конверсией с водяным паром высокомолекулярных парафиновых и ароматич. углеводородов.

И. Руденская

9311. Хлорированные нефтепродукты. I. Хлорирование керосина. Кунуги, Фудзисаки, Кудо. II. Реакционная способность хлорированного керосина

на. Кунуги, Такаи. III. Хлорирование бензина. Кунуги, Камаэ. IV. Химические свойства монохлор-2,2,4-триметилпентана. Кунуги, Мацумото (鹽素化石油に関する研究. 第1報. 灯油の鹽素化について. 功刀泰碩, 藤咲洋平, 工藤裕久. 第2報. 灯油—鹽化物の反應性について. 功刀泰碩, 高井義郎. 第3報. 揮發油の多鹽素化反應. 功刀泰碩, 釜江實. 第4報. 2,2,4-триметилпентан—鹽化物の反應性について. 功刀泰碩, 松本龍太郎). 工業化學雜誌, Koré kaгаку дзаси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 11, 892—894; № 12, 960—962; 1954, 57, № 3, 224—226; № 4, 320—321 (япон.)

9312. Очистка бензина от меркаптанов в «дуалейер»-процессе. Дьювал, Калишевский (Treating gasoline by dualayer process. Duvall C. A., Kalichevsky V. A.), Oil and Gas J., 1954, 52, № 49, 122—123, 150—152 (англ.) Riv. ital. petrol., 1954, 22, № 3, 50—53 (итал.)

Описан процесс и схема новой установки для очистки бензинов от меркаптанов с помощью р-ра КОН, называемых авторами «духслонным» (дуалейер) процессом; исследование р-ров щелочи, содержащих органич. к-ты, показало, что при некоторых конц-ях образуются два несмешивающихся слоя, которые не смешиваются также с углеводородами. В отличие от существующих установок, работающих при таких конц-ях, которые позволяют избежать расслоения, в новом процессе это расслоение используется. При содержании меркаптанов в поступающем на очистку бензине 0,11 вес.% новый процесс позволяет в двух ступенях достичь 100%-ной очистки при соотношении рабочей р-р: бензин = 0,02 об. %; степень очистки такого р-ра обычными методами даже при соотношении рабочей р-р: бензин = 0,4, т. е. в 20 раз больше, не превышает 93%. Применение р-ра КОН предпочтительнее, чем NaOH; вследствие низкой вязкости р-р КОН может быть применен в более конц. виде, благодаря чему повышается экстрагирующая способность р-ра, уменьшаются его потери и расходы на регенерацию.

Н. Кельцев

9313. Очистка моторного топлива от активной серы хлористой медью. Мошич (Sladenje goriva s bakarnim hidromidom. Mošić Aleksandar, Nafta (Jugosl.), 1956, 7, № 2, 54—58 (серб.; рез. англ.) Описана технологич. схема и приведены показатели процесса на нефтеперерабатывающем з-де в Югославии.

К. З.

9314. Новая установка для гидроочистки. — (New hydrosulfurization unit. —), Industr. Chemist, 1955, 31, № 366, 351—352 (англ.)

Краткое описание установки для гидроочистки нефтяного сырья от S-соединений. Е. Покровская

9315. Каталитическое обессеривание нефтяных дистиллятов. Цанштейн, Петрарка (Catalytic desulfurization of petroleum distillates. Zahnsteyn L. W., Petrarca S. A.), Heat Engng, 1955, 30, № 1, 12—19 (англ.)

9316. Обессеривание нефтяных дистиллятов с применением органических надкислот. Камбара, Окиа (有機過酸による石油留分の脱硫. 神原周, 大北熊一), 工業化學雜誌, Koré kaгаку дзаси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 3, 229—230 (япон.)

9317. Увеличение октанового числа горючего при удалении меркаптанов. Мортлок (Mercaptan removal adds two octanes. Mortlock David H.), Petrol. Refiner, 1954, 33, № 11, 205—207 (англ.)

9318. Деасфальтизация растворителями с целью получения сырья для каталитического крекинга. Шервуд (Deasfaltizzazione al solvente per la preparazione della carica di cracking catalitico. Sherwood P. W.), Riv. ital. petrol., 1955, 23, № 261, 40—43 (итал.)

9319. Непрерывный процесс перколяции (термофор) для обесцвечивания масел и парафинов. Эванс, Мейджин, Савока, Шип (The development of thermofor continuous percolation for decolorizing oils and waxes. Evans L. P., Magin K. E., Savoca J. I., Shea H. V.), Canad. Oil and Gas Inds, 1953, 6, № 8, 40—45 (англ.)

9320. Производство бесцветных масел хроматографическим способом. Ньюл, Вамош, Хадфи (Fehérolajok előállítása ciklikus kromatográfiás eljárással. Nyul Gyula, Vámos Endre, Hadfy Kovács Iván), Magyar Kémikusok Lapja, 1953, 8, № 9, 249—255 (венг.)

9321. Выделение ароматических углеводородов экстрагированием жидким сернистым ангидридом. Шервуд (Recupero degli idrocarburi aromatici mediante estrazione con anidride solforosa liquida. Sherwood P. W.), Riv. ital. petrol., 1955, 23, № 262, 49—51, 61 (итал.)

Описание метода экстракции ароматич. углеводородов из нефти смесью жидкого SO<sub>2</sub> с углеводородами (пропан, бутан) при t-ре —30—60°. З. Бобырь

9322. Регенерация минеральных смазочных масел. Янков (Регенериране на минерални смазочни масла. Янков И.), Лека промишленост, 1955, 4, № 2, 17—19 (болг.)

9323. Современные методы использования кислых гудронов. Шервуд (Metodi moderni per la riutilizzazione dei residui acidi. Sherwood P. W.), Riv. ital. petrol., 1954, 22, № 2, 40—42 (итал.)

9324. Исследование нефтяного кислого гудрона. Ямада (石油硫酸スラッジの研究. 山田文男), コールタル, Кору тару, Coal Tar, 1954, 6, № 3, 25—27 (япон.)

9325. II Международный конгресс по битумным материалам. Мариани (II Congresso internazionale dell'asfalto. Mariani Eugenio), Giorn. genio civile, 1955, 93, № 1, 43—49 (итал.)

Обзор докладов (4—6 октября 1953 г. Рим)

Н. Руденская

9326. Битум и его применение в строительстве и промышленности. Беккер (Das Bitumen — seine Verwendung im Bauwesen und in der Industrie. Becker Walter), Erdöl und Kohle, 1954, 7, № 9, 597—601 (нем.)

Обзорный доклад на заседании общества нефтяных продуктов в Гамбурге 4 декабря 1953 г. о применении битума в Германии с 1932 по 1953 гг. А. Кузьмина

9327. Производство окисленных нефтяных битумов из болгарского мазута. Панков (Получаване на окислени нефтени битуми от българския мазут. Панков Г.), Минно дело, 1955, 10, № 4, 78—85 (болг.)

9328. Каталитический битум. Широн, Хойберг (Catalytic asphalt. A staff-industry collaborative report. Shearon Will H., Jr., Hoiberg Arnold J.), Industr. and Engng Chem., 1953, 45, № 10, 2122—2132 (англ.)

Описан технологич. процесс получения окисленного битума с применением (1,5—3%) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в качестве катализатора, ускоряющего процесс. Отмечено, что указанные битумы менее чувствительны к t-ре и более устойчивы, чем обычные окисленные битумы. Получены положительные результаты применения каталитич. битумов в строительстве автомобильных дорог и аэродромов. А. Кузьмина

9329. Битумы. Рик (Bitumen. Rick A. N. F.), Chemiker-Ztg, 1953, 77, № 8, 248—251 (нем.)

9330. Влияние синтетического каучука на свойства битумов. Темме (Der Einfluss von synthetischen Kautschuk auf die Eigenschaften von Bitumen. Tem-



- me Th.), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1953, 4, № 1, 8—14 (нем.)
9331. Поведение тонких пленок жидких битумов различного состава. Шейерер (Über das Abbindeverhalten dünner Filme von Verschnittbitumen verschiedenartiger Zusammensetzung. Scheuerer A.), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1953, 4, № 4, 99—103 (нем.)
9332. Природный газ. Монтеро (El gas natural. Montero J. Gil), Rev. industr. y. fabr., 1954, 9, № 99, 699—702 (исп.)
9333. Природный газ и его использование для получения газовой сажи. Русчев (Природният газ и неговото използване за получаване на газова сажа. Русчев Д.), Техника (София), 1954, 3, № 11, 13—15 (болг.)
- Обзор различных методов получения газовой сажи. Библ. 11 назв. З. Бобры
9334. Четыре одноступенчатых газобензиновых установок. Ресен (Four processing units... four sites... one system... Resen F. Lawrence), Oil and Gas J., 1955, 53, № 50, 120—127 (англ.)
- Приведены технологич. схемы и основные показатели 4 абсорбционных газобензиновых установок южного Техаса, перерабатывающих  $> 8,4$  млн.  $m^3$  газа в сутки с продукцией 1 млн. л жидкого пропана и бутана, а также бензина. Н. Кельцев
9335. Теплопроводность природного газа. Шингарев Р. В., Сб. науч.-исслед. работ Ивановск. текстильн. ин-та, 1955, № 7, 108—117
- Приведены результаты определений теплопроводности природного газа саратовского месторождения в интервалах давл. 1—146 атм и т-р от —178 до +100°. Определения производились методом нагретой проволоки. Показано, что полученные табличные данные, графики и расчетные ур-ния по теплопроводности могут быть распространены на природные газы иных составов, содержащие  $CH_4 > 90\%$ . В. Кельцев
9336. Удаление органических сернистых соединений из газов. Фунасака, Инаба, Кавано (ガス中の有機硫黄化合物の除去. 戦時中から現在に至るまでの外国における研究. 丹波渡, 稻葉哲雄, 河野和夫), 燃料協会誌, Нанрё кейкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1955, 34, № 334, 62—68 (япон., рез. англ.)
- Обзор. Библ. 129 назв. И. Р.
9337. Механизм реакций расщепления газообразных и жидких углеводородов при получении промышленных газов. IV. Расщепление газообразных и жидких углеводородов в присутствии кислорода или воздуха, а также воздуха и водяного пара. Герхольд (Beiträge zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Spaltung von gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen zur Herstellung von Industriegasen. IV. Spaltung gasförmiger und flüssiger Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Sauerstoff oder Luft sowie von Luft und Wasserdampf. Gerhold Max), Erdöl und Kohle, 1956, 9, № 4, 228—233 (нем.)
- Приведен состав и свойства газов, получаемых при термич. разложении углеводородов в присутствии воздуха или  $O_2$ , а также смеси воздуха и водяного пара, и каталитич. расщеплении в присутствии смеси воздуха и водяного пара, в зависимости от условий проведения процесса и применяемого катализатора. Рассмотрен механизм реакций. Библ. 16 назв. Часть III см. РИХим, 1957, 5544. Б. Энглин
9338. Химическое использование углеводородных газов (К итогам исследований по получению водорода из природного газа). Рождественский В. П., Енников Ю. В., Усов Ю. Н., Науч. ежегодник за 1954 г. Саратовск. ун-та, Саратов, 1955, 566—568
- Кратко изложены основные результаты лабор. опы-
- тов по получению водорода конверсией саратовского природного и других  $CH_4$ -содержащих газов на Ni-катализаторе № 1 при т-рах 550—800°, соотношениях водяной пар: газ, равных 2:1 и 3:1 и объемных скоростях 500—17000 объемов на 1 объем катализатора в час, использованные при установлении технологич. режима работы промышленной установки на Саратовском жировом комбинате по конверсии саратовского газа с получением 97,8—98,5% водорода. Сообщается также о предварительных опытах конверсии пропана. Н. Кельцев
9339. Чехословацкие нормы на качество моторных топлив и бензина. Слоука (Čs. normy jakosti motorových paliv a benzínů. Slouka Vladimír), Paliva, 1955, 35, № 4, 114—117 (чеш.)
9340. Перспективы применения высокооктанового бензина. Мерффри, Хейуэрт, Каулаки, Каннингем (Higher octane gas is sound. Murphree E. V., Haworth J. P., Kaulakis A. F., Cunningham A. R.), Sae Journal, 1954, 62, № 7, 38—39 (англ.)
9341. Определение индивидуального углеводородного состава бензинов комбинированным методом. Сообщение 4. Бензин из туймязинской нефти. Сообщение 5. Бензин из эмбенской нефти. Сообщение 6. Карачухурский бензин. Казанский Б. А., Ландберг Г. С., Плате А. Ф. и др. Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, № 3, 456—469; № 5, 865—877; № 6, 1053—1066.
- Сообщения 2 и 3 см. РИХим, 1955, 14959
9342. Диолефины с конъюгированными связями, находящиеся в крекинг-бензине. I. Определение диолефинов с конъюгированными связями в крекинг-бензине. Итикава, Уэмура, Пэдзима (分解ガソリン中の共軛ジオレフィンの研究. 第1報. 分解ガソリン中の共軛ジオレフィンの定量. 市川良正, 植村治, 飯島秀雄), 工業化学雑誌. Koré karaku dzassai, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 5, 367—368 (япон.)
9343. Октановое число и качество топлива. Деланджеле (Numeri d'ottano e qualità di carburanti. De Angelis Giovanni), Idrocarburi, 1955, 4, № 6, 37—42 (итал.)
9344. Ракетное топливо и нефтяная промышленность. Утида (ロケット燃料と石油工業. 内田賢雄), 化学工業, Kaгаку корё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, 6, № 5, 437—440 (япон.)
9345. Эффективность присадок к тяжелым топливам. Огава (重油添加剤の効果について. 小川勝), 燃料協会誌, Нанрё кейкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1956, 35, № 345, 23—31 (япон.; рез. англ.)
- Эффективность различных присадок к тяжелым топливам, вырабатываемых пром-стью, исследована лабор. методами и практич. испытанием на судовых двигателях, причем особое внимание уделено влиянию присадок на процесс сгорания топлив. Описываются достоинства и недостатки присадок и рассматриваются теоретич. вопросы. З. Саблина
9346. Антиокислитель для топлив, содержащих неаасыщенные углеводороды. Саблина З. А., Гурьев А. А., Энглин Б. А., Нефть хоз.-во, 1954, № 9, 74—77
- Исследован антиокислитель узкого фракционного состава, полученный из древесной смолы «тормозной препарат» (ТП). При испытании лабор. методами и опытным хранением бензина новый антиокислитель оказался значительно эффективнее применяемого в настоящее время для стабилизации автомобильных бензинов (сорт «Б»). Индукционный период окисления крекинг-бензина, стабилизированного ТП, на 150—200 мин. больше, чем у бензинов, стабилизированных товарным антиокислителем, период торможения смо-

образования в топливе при ускоренном окислении, примерно, в 2,7 раза длительнее и срок хранения бензина в реальных условиях примерно в 3,3 раза больше при применении ТП вместо антиокислителя «Б». ТП не отличается от товарного антиокислителя по растворимости и применяется в тех же количествах. Новый антиокислитель испытан как на бензинах, так и на керосиновых фракциях крекинга. З. Саблина

**9347. Вальтеровский процесс для получения тяги. Круска** (Das Walter-Verfahren, ein Verfahren zur Gewinnung von Antriebsenergie. Konstruktive Elemente. K r u s k a E.), VDI-Zeitschrift, 1955, 97, № 9, 271—277 (нем.)

Описываются конструктивные элементы различных вариантов Вальтеровского процесса, основанного на применении  $H_2O_2$  либо в качестве окислителя в двухкомпонентном ракетном топливе, либо в качестве источника получения  $O_2$  для сжигания жидкого топлива в камере сгорания и приведения в действие вспомогательных турбин. А. Соколик

**9348. Детонационное сгорание в двигателях. Стерджис** (Some concepts of knock and antiknock action. Sturgis B. M.), SAE Trans., 1955, 63, 253—264 (англ.)

Обобщены полученные в последние годы различными авторами результаты исследований процесса детонационного сгорания в двигателях, рассмотрено влияние на этот процесс стадии, предшествующей воспламенению рабочей смеси, и изложен механизм действия антидетонаторов. Показано, что предпламенные р-ции определяют характер сгорания в двигателях; роль хим. состава топлива при сгорании связана с изменением скорости накопления в рабочей смеси соединений, способствующих возникновению детонации, при этом тетраэтилсвинец не влияет на образование перекисей, альдегидов и кетонов в начальный период протекания предпламенных р-ций, а антидетонационный эффект его объясняется способностью деактивировать радикалы на более поздней стадии процесса. Высказано предположение, что действующим началом тетраэтилсвинца является не металл. Pb, а окис Pb. А. Виппер

**9349. Влияние дыма окислов металлов на содержание  $SO_2$  в газах сгорания нефтяных топлив. Флинт, Линден, Литлджон** (The effect of metal oxide smokes on the  $SO_2$  content of combustion gases from fuel oils. Flint D., Lindsay A. W., Littlejohn R. F.), J. Inst. Fuel, 1953, 26, № 52, 122—127 (англ.)

**9350. Смазка при сверхвысоких давлениях. Дейви** (Extreme pressure lubrication. Davey W.), Scient. Lubricat., 1955, 7, № 6, 23—27 (англ.)

**9351. Растворимость газов в смазочных маслах и топливах. Болдуин, Даниэл** (The solubility of gases in lubricating oils and fuels. Baldwin R. R., Daniel S. G.), J. Inst. Petrol., 1953, 39, № 350, 105—124 (англ.)

**9352. Трение и расход моторных масел в двигателе. Влияние добавок, улучшающих индекс вязкости. Фрейджер, Клингел, Тьюна** (Friction and consumption characteristics of motor oils. Effect of viscosity index improvers. Frazier David, Klingel A. R., Tupa R. C.), Industr. and Engng Chem., 1953, 45, № 10, 2336—2342 (англ.)

Данные, полученные при работе мотор. двигателя, и испытания автомобильных двигателей в дорожных условиях на маслах, полученных смешиванием мало-вязких нефтяных фракций с вязкостными присадками, и масел без присадок, имеющих одинаковый уровень вязкости и индекса вязкости, показали, что масла с присадками сильнее снижают трение в двигателе, что дает экономию бензина. Л. Осипов

**9353. Масла для тракторных двигателей. Бейтс** (Some technical developments in tractor lubrication. Bates C. S.), Petrol. Times, 1955, 59, № 1520, 1157—1160 (англ.)

Рассматриваются требования, предъявляемые к маслам для тракторных двигателей (дизельных, карбюраторных). Указывается на влияние уровня вязкости, индекса вязкости и т-ры застывания тракторных масел на эксплуатационные качества последних. Приводится классификация присадок, добавляемых к маслам, и отмечается способность присадок уменьшать износ деталей двигателя и накопление в двигателе углеродистых отложений; применение присадок позволяет также несколько увеличить срок службы масла в двигателе. Указано на целесообразность разработки универсального масла, обладающего необходимой вязкостно-температурной характеристикой и высокими моющими, противоокислительными и противозносными свойствами. А. Виппер

**9354. Горючие и смазочные материалы для турбореактивных двигателей. Часть I. Горючее для ТРД. Ловджиев** (Горюче-смазочные материалы для турбореактивных двигателей. I. Горючее за ТРД. Ловджиев Н.), Авиаци. дело, 1955, 4, № 1, 41—46 (Следва) (болг.)

**9355. Старение трансформаторных масел в эксплуатации. Корнеева П. В.**, Техн. бюл. Центр. лабор. Армэнерго, 1955, № 1, 65—68

Приведены данные по изменению физ.-хим. показателей качества трансформаторных масел в процессе их длительного применения в 7 силовых трансформаторах. Наибольшим изменениям подвержены кислотное число, ватровая проба, цвет и пробивное напряжение. Полученные результаты свидетельствуют о влиянии на срок службы масла (по кислотному числу) способов сушки масел перед заливкой в трансформатор. Отмечается положительное влияние обработки неокисленного трансформаторного масла негашеной известью. Б. Энглин

**9356. Смазочное средство для холодильных машин, работающих на фреоне-22. Штейнле** (Schmiermittel für Kältemaschinen mit Frigen 22. Steine Hein z), Kältetechnik, 1956, 8, № 1, 12—14 (нем.)

Приводятся свойства вторичнобутилового эфира поликремневой к-ты (I) с  $\eta_{20} 55 \text{ сст}$  и данные по его применению на холодильных машинах, работающих на фреоне-22 (F-22). Лабор. исследования, а также опыты на машинах показали, что I обеспечивает нормальную работу холодильных машин с F-22 и в противоположность минер. маслам во всех соотношениях смешивается с жидким F-22. Хим. стабильность и низкотемпературные свойства I также вполне приемлемы. Б. Энглин

**9357. Синтетические смазочные материалы в Испании. Вильямиль-Иглесиас** (Lubricantes sintéticos en España. Villamil Iglesias José M.), Combustibles, 1955, 15, № 78—79, 149—159 (исп.)

**9358. О силикоках. XIV. Зависимость вязкости от температуры у силиконовых масел, в особенности в области ниже  $0^\circ$ . (2 сообщение). Рейтер** (Über Silikone. XIV. Über das Viskosität-Temperatur-Verhalten von Silikonölen unter besonderer Berücksichtigung des Bereichs unter  $0^\circ \text{ C}$ . (2. Mitteilung). Reuther H.), Chem. Technik, 1953, 5, № 5, 268—270 (нем.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1953, 7531. **9359. Применение присадок к смазочным маслам. Фокс** (Lubricant additives are paying their way. Fox C. P.), Transp. World., 1955, 117, № 3681, 146—147, 149 (англ.)

Краткое сообщение действия различных присадок к смазочным маслам в процессе работы двигателя и заключение об экономичности их применения.

Е. Покровская

9360. Коллоидная стабильность консистентных смазок. Климов К. И., Синицын В. В., Алексеев Е. В., Нефт. х-во, 1954, № 11, 62—67

Для оценки колл. стабильности (КС) или синергизма консистентных смазок предлагается метод, основанный на определении кол-ва масла, отпрессовываемого из смазок в приборе КСА, разработанном авторами. Испытуемая смазка помещается под поршнем прибора в чашечке, установленной на стопке бумажных фильтров. Сверху на смазку через шток, шарик и поршень давит груз. Чем больше масла отпрессовывается из смазки за определенное время, тем хуже ее КС. Результаты оценки КС по предлагаемому методу сравнимы со склонностью смазок выделять масло при хранении. Разработанный метод использовался для определения влияния вязкости масла и конц-ии загустителя на КС смазок. Конц-ия загустителя (стеарат Na) изменялась в пределах 10—45%, а вязкость масла при 20° от 3,27 до 91,8 сст. Показано, что увеличение содержания загустителя улучшает КС смазок, что проявляется особенно резко при малых конц-иях загустителя; наилучшая КС соответствует некоторой оптимальной величине вязкости масла, входящего в состав смазок.

В. Синицын

9361. Испытание консистентных смазок в условиях одноосного растяжения. Мосихин Е. П., Шкляр Л. А., Тябин Н. В., Виноградов Г. В., Тр. Казан. хим-технол. ин-та, 1954, № 18, 230—240

Авторами впервые применен метод одноосного растяжения (ОР) для испытания консистентных смазок (КС), проводившегося с помощью простейшей установки с заданной скоростью нагружения, состоящей из обычных рычажных весов. Проведено качеств. и колич. изучение деформации образцов КС под действием нормальных напряжений, и вычислен нормальный модуль упругости КС. Исследовано поведение КС при разгрузках и повторных нагрузках. Метод ОР позволяет фиксировать начало разрушения структуры КС по появлению линий скольжения и трещин, что является преимуществом метода по сравнению с капиллярным и ротационным методами испытаний. Метод ОР рекомендуется для исследования прочностных свойств КС, а также для испытания других дисперсных систем, имеющих критич. высоту формосохранности более 5—7 см.

М. Липец

9362. Выбор оборудования, обеспечивающего успешную эксплуатацию новой установки для производства консистентных смазок. Ярем (Selection of equipment for successful operation of a new grease plant. Yarem O. L.), NLGI Spokesman, 1955, 18, № 12, 8—10, 13—15, 17, 19—23, 25, 27—28 (англ.)

9363. Действие сернистого молибдена как противозадирной присадки к консистентным смазкам, применяемым в подшипниках качения. Кульман (Die Wirkung von Molybdändisulfid als Hochdruck-Zusatz zu Wälzlagerfett. Kullmann Werner W.), Erdöl und Kohle, 1956, 9, № 6, 380—382 (нем.)

Исследовалось, при каких условиях  $\text{MoS}_2$ , добавленный в небольшое кол-во к консистентной смазке, оказывает воздействие на ее смазочные свойства. Для исследования взята Li-смазка с  $\text{MoS}_2$  «Моликот BR — 2». Опыты проводились на шариковой машине Шенглер при нагрузке 50—300 кг (0,15—1,0 кг/мм<sup>2</sup>), 3000 об/мин и т-ре подшипника до 170°. Время испытания 40—310 мин. Показано, что улучшающее действие  $\text{MoS}_2$  на смазку проявляется лишь при достаточно высоком давлении. При высоких т-рах или длительном пробеге

при низких давлениях такой эффект не достигается.

Б. Энглия

9364. Получение сульфорефрезол из южноузбекистанской нефти. Дмитриев П. П., Рябова Н. Д., Чернов М. Ф., Изв АН УзССР, 1956, № 3, 67—71 (рез. узб.)

Южноузбекистанские, термезские нефти (ТН) характеризуются высоким содержанием смол, S и парафина и малым выходом легких фракций; масляные фракции даже после глубокой очистки оказываются не стабильными. S-соединения масляных фракций ТН в основной массе имеют циклич. строение, что делает их очистку от S весьма сложной. Авторами исследована возможность получения из фракций ТН сульфорефрезол, т. е. смазочно-охлаждающего масла, применяемого при резании металлов, в котором наличие S обуславливает высокие поверхностноактивные свойства. Показано, что смесь фракций 400—450° (24,8 сст при 50°) и 350—400° (13,2 сст при 50°), в соотношении 70 : 30, после депарафинизации отвечает по вязкости 22,6 сст, содержанию S (3,2%), т. заст. — 14° и другим технич. требованиям на сульфорефрезол по ГОСТ 122—46. В отличие от продукта, выпускаемого промышленностью, сульфорефрезол, полученный из ТН, не вызывает коррозии медной пластинки, что объясняется характером содержащихся в нем S-соединений. Предварительные испытания сульфорефрезол при обработке стали и латуни показали отсутствие корродирующего действия.

З. Векслер

9365. Смазочные вещества для машин с применением бертолетовой соли и других окислителей. Егоров В. Н., Сб. тр. кафедры техники безопасности 1953—1955. Моск. ин-т хим. машиностр., М., 1956, 159—171

Исследована возможность использования трикрезилфосфата, р-ров поташа с уд. в. 1,4—1,5, а также р-ра двуамец. фосфата K в качестве смазочных в-в в машинах и аппаратах, применяемых в произ-ве бертолетовой соли. Установлено, что р-р двуамец. фосфата K, вызывающий сильную коррозию стали, чугуна, баббита и бронзы, не может быть рекомендован для смазки таких машин. В присутствии трикрезилфосфата и р-ров поташа коррозия исследованных материалов не превышает допустимого предела. Смазывающая способность трикрезилфосфата, р-ров поташа, а также консистентных смазок, приготовленных из трикрезилфосфата (1 : 1) или из р-ра поташа и талька (2 : 3), вполне удовлетворительна. Учитывая, что испытанные смазочные материалы, содержащие р-р поташа, абсолютно взрывобезопасны, их можно рекомендовать для смазки машин, в которых возможен контакт с сухой бертолетовой солью; жидкие и консистентные смазки, приготовленные из трикрезилфосфата, могут применяться только в машинах, не связанных непосредственным контактом с бертолетовой солью. А. Виппер

9366. Сравнение определения ИТК и разгонки по

Энглери при пониженном давлении. Олер, Уиника

(Comparison of TBP and Engler type distillations at subatmospheric pressures. Oehler H. A., Winkler M. van), Petrol. Engr, 1955, 27, № 1, C10—C12 (англ.)

9367. Физико-химические методы количественного определения ванадия в нефтяных продуктах. Панетти (Metodi chimico-fisici di dosamento del vanadio nei prodotti petroliferi. Panetti Maurizio), Termotecnica, 1955, 9, № 9, 422—427 (итал.)

9368. Определение цвета нефтяных продуктов. Ханкок, Уотт (The determination of the color of petroleum products. Hancock H. M., Watt J. J.), ASTM Bull., 1954, № 201, 31—36 (англ.)

9369. Спектрохимический анализ золы нефтей Югославии. Митрович (Спектрохемиска анализа нафте са неких наших налазишта. Митровић



М а р и је), Гласник хем. друштва, 1955, 20, № 2, 151—156 (серб.; рез. англ.)

9370. **Вычисление температуры вспышки дистиллатов.** Батлер, Кук, Лакк, Джеймсон (Prediction of flash points of middle distillates. Butler R. M., Cooke G. M., Lakk G. G., Jameson B. G.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 4, 808—812 (англ.)

Разработан метод вычисления т-р вспышек, соответствующих результатам, получаемым в закрытом тигле, (по Мартенс-Пенскому) для нефтяных дистиллатов, кипящих в пределах 73—371°. Графически показано, что для чистых углеводородов и узких фракций имеется прямолинейная зависимость т-р вспышки от т-р кипения, выраженная ур-нием: т-ра вспышки =  $0,683^\circ$  т-ры кип. —  $119^\circ$ . Приведены значения давления паров при т-ре вспышки для чистых углеводородов. Давление паров при т-ре вспышки тем выше, чем выше т-ра кипения углеводорода. Произведения величины мол. веса на величину давления паров при т-ре вспышки для чистых углеводородов имеют постоянное значение. Вспышка чистых углеводородов происходит при т-ре, когда  $M \cdot P^\circ = 4,063 \text{ кг/см}^2$ , где:  $M$ —мол. вес,  $P^\circ$ —давление пара. Исходя из приведенной ф-лы, с привлечением ур-ния Клаузиуса-Клапейрона разработано ур-ние, положенное в основу построения номограммы для расчета т-ры вспышки смесей углеводородов. Приведен ряд примеров расчета т-ры вспышки фракций, пользуясь построенной номограммой. Расхождения между рассчитанными и эксперим. значениями т-ры вспышки не выходят за пределы, допускаемые по стандарту для воспроизводимости определений. З. Векслер

9371. **Быстрое полярографическое определение тетраэтилсвинца в бензине.** Хьюбис, Кларк (Rapid polarographic determination of tetraethyllead in gasoline. Hubis Walter, Clark Ralph O.), Analyt. Chem., 1955, 27, № 6, 1009—1010 (англ.) Усовершенствован метод ускоренного полярография, определения тетраэтилсвинца (ТЭС) в бензине, основанный на разложении ТЭС в р-рителе — этиловом эфире этиленгликоля, содержащем HCl, в результате чего улучшена точность определений и сходимость с результатами, получаемыми по стандартному методу ASTM, D — 526. Устранены также расхождения, наблюдавшиеся при анализе крекинг-бензинов после хранения. З. Векслер

9372. **Определение индекса вязкости масел, содержащих две вязкостные присадки.** Уортон (How to predict viscosity indexes of oils containing two V. I. improvers. Wharton G. W.), Oil and Gas. J., 1954, 52, № 45, 135, 138—139 (англ.)

Предложены номограммы для определения индекса вязкости (с точностью  $\pm 1\%$ ) и вязкости (с точностью  $\pm 0,4\%$ ) смесей масла с двумя или несколькими вязкостными добавками. Л. Осипов

9373. **Новый метод испытания консистентных смазок.** Бури (A new method of grease testing. Buri A. F.), NLGJ Spokesman, 1955, 19, № 1, 38—43 (англ.) Описан трехшариковый прибор для быстрой оценки эксплуатационных свойств консистентных смазок, требующий миним. кол-ва испытуемого продукта. Е. Покровская

9374. **Реометрия консистентных смазок.** Умштаттер (Zur Rheometrie der Schmierfette. Umstätter Hans), Erdöl und Kohle, 1956, 9, № 3, 170—171 (нем.)

С помощью специально оборудованного вискозиметра для определения структурной вязкости производилась оценка вязкостных свойств консистентных смазок. Показано, что с помощью такого вискозиметра, позволяющего взвешивать смазку, можно определять

кинематич. вязкость консистентных смазок, причем расхождения между параллельными анализами не превышают таковых для масел. Б. Энглиян

9375 К. **Английское нефтяное оборудование** (British petroleum equipment. 1955—1956 ed., London, Council Brit. Manufact. Petrol. Equipment., 1955, IV, 770 pp., ill., 50sh.) (англ.)

9376 К. **Термо-каталитическое расщепление газообразных и жидких углеводородов для покрытия потребностей в городском газе.** Шенк, Остерло (Katalytisch-thermische Spaltung von gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen zur Spitzengaszeugung. Schenk P., Osterloh K. (Forschungsber. Wirtsch. und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen, № 182). Köln-Opladen, Westdt. Verl., 1955, 38 S., ill., 10, 90 DM) (нем.)

9377 К. **Пути улучшения качества нефтяных смазочных масел.** Кулиев А. М., Баку, Азнефтеиздат, 1954, 95 стр. с илл., 3р. 10 к.

9378 К. **Смазочные масла.** Папок К. К. (Քաշիկներ Պապոկ Կ. Կ. Երևան, Հայկոնհրատ, 1954, էջ 215, 5 և 5 Կ.), Ереван, Армян. гос. изд-во, 1954, 215 стр., 5 р. 5 к. (арм.)

9379 Д. **Состав и свойства тяжелой части изытумшукской и хаударской нефтей.** Чайко В. П. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т хим. наук АН КазССР, Сталинабад, 1956

9380 Д. **Исследование фазы сгорания в двигателе с искровым зажиганием.** Массеумян (Étude de la phase de combustion dans un moteur à allumage commandé. Massoumian Ghoham Réza. Thèse. Ing.-doct. Paris, 1954, 114 ff. ill. — Dactylogr.), Bibliogr. France, 1955, 144, № 47, Suppl. theses, 1954, № 10, 161 (франц.)

9381 П. **Переработка нефтяных углеводородов.** Меррей, Хенсел (Hydrocarbon conversion process. Murray, Haensel) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2697681, 21. 12. 54

Процесс состоит из следующих стадий: сырая нефть отбензинивается, часть бензина подвергается реформингу в условиях, обеспечивающих получение водорода; часть отбензиненной нефти деасфальтируется и деасфальтированный продукт подвергается гидрокрекингу с использованием водорода, полученного при реформинге, в результате чего получается бензин. Часть бензина гидрокрекинга также направляется на реформинг. З. Саблина

9382 П. **Каталитический крекинг углеводородов** (Catalytic cracking heat-exchange process) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 689280, 25. 03. 53

При крекинге газойля над псевдоожиженным катализатором, суспензию последнего в остаточном нефтепродукте подают из ректификационной колонны в теплообменник, где происходит обмен тепла с направляемым в реактор исходным газойлем. Смолистые в-ва отлагающиеся в той части теплообменника, через которую проходит газойль, периодически удаляют, изменяя направление потока жидкостей. Для очистки змеевика, по которому прокачивалась суспензия, в него направляют газойль, а снаружи омывают остаточными нефтепродуктами с катализатором. При этом отлагающиеся смолистые в-ва извлекаются в пределах теплообменника. Приведена технология. схема крекинг-установки. Суспензия в остаточном нефтепродукте содержит  $0,04 \text{ кг/л}$  катализатора, т-ра ее при выходе снизу колонны  $343^\circ$ . Часть суспензии идет через водяной теплообменник, с которого снимается пар. Вторая часть горячей суспензии идет через змеевик теплообменника, охлаждаемая до  $232^\circ$ , а газойль, поступающий в теплообменник при

т-ре 121°, омывая наружную поверхность змеевика, нагревается перед поступлением в реактор до 205°. После 15 дней работы направления потоков меняют. Очистка продолжается 48 час., после чего направления потоков продуктов вновь изменяют как это было предусмотрено при нормальной схеме работы. А. Чочиа

**9383 П. Катализаторы реформинга (Reforming catalysts)** [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 709929, 2.06.54 [Fuel Abstr., 1954, 16, № 6, 95 (англ.)]

Способ активации катализатора реформинга, состоящего из окиси или сульфида Mo на носителе, содержащем  $Al_2O_3$ , отличается тем, что в катализатор вводятся F-соединения в кол-ве 0,45—2,7 вес. %, считая на HF.

З. Саблина

**9384 П. Термический метод производства нефтяного газа. Петтиджон, Линден (Thermal method of making oil gas. Pettyjohn Elmore S., Linden Henry R.)** [The Institute of Gas Technology]. Пат. США 2721122, 18.10.55

Метод произ-ва нефтяного газа, полностью заменяющего природный газ, заключается в термич. крекинге нефтяной фракции, не отличающейся большей летучестью, чем прямогонный лигроиин. Процесс ведется под общим давл. 2—4 ат, времени контакта 15—2 сек. и т-ре 700—930°; из образующегося газа удаляются легкие ароматич. углеводороды. Дана схема аппаратуры.

И. Рафалькес

**9385 П. Термическая конверсия углеводородов. Таккер, Фолкинс (Thermal conversion of hydrocarbons. Thacker Carlisle M., Folkins Hillis O.)** [The Pure Oil Co.]. Канад. пат. 508001, 7.12.54

Предложен способ крекинга нефтяного сырья для получения бензина, отличающийся тем, что в реакционной зоне сырье крекируется при т-рах порядка 350—650° в присутствии небольшого кол-ва окислительного соединения: этилгидохлорита, четырехокиси хлора или сложного эфира хлорноватистой к-ты.

С. Гудков

**9386 П. Изомеризация парафиновых углеводородов (Isomerising wax hydrocarbons)** [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij.]. Австрал. пат. 166515, 26.01.56

В процессе изомеризации углеводородных смесей, содержащих  $\geq 20$  вес. % парафиновых углеводородов, исходный продукт в присутствии  $H_2$  или газа его содержащего при 350—450° и давл. 10—40 атм приводит в контакт с катализатором, состоящим из  $\geq 1$  металла или окислов, или сульфидов металлов левого столбца VI группы и (или) VIII группы периодической системы элементов (за исключением платиновых металлов), нанесенного на кислотный носитель.

Е. Покровская

**9387 П. Способ полимеризации с порошкообразным  $AlCl_3$ . Гарабрант, Горинг, Шнейдер (Method for polymerizing with powdered  $AlCl_3$ . Garabrant Arthur R., Goering Hans G., Schneider Helmuth G.)** [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2698320, 28.12.54

Способ полимеризации изобутилена, отличающийся тем, что последний перемешивается пропеллерной мешалкой со скоростью  $\geq 5000$  об/мин с тонкодисперсным порошком  $AlCl_3$ , имеющим размер частиц  $< 0,2$  мкм, при т-ре от —55° до 0°. Дана схема процесса.

З. Саблина

**9388 П. Метод производства нефтяного газа, заменяющего природный газ. Петтиджон, Линден (Method of making oil gas interchangeable with natural gas. Pettyjohn Elmore S., Linden Henry R.)** [Institute of Gas Technology]. Пат. США 2721123, 18.10.55

По предлагаемому методу произ-ва нефтяного газа исходный газ, содержащий  $\geq 50\%$  газообразных углеводородов, подвергается термич. крекингу; горячие продукты крекинга подаются в реактор, куда одновременно вводится жидкая нефтяная фракция. Крекинг в реакторе осуществляется без водяного пара при т-ре 730—950° и времени контакта 1—10 сек. Дана схема аппаратуры.

И. Рафалькес

**9389 П. Обессеривание нефтяного кокса. Уэйкарт (Desulfurization of petroleum coke. Weikart John)** [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2716628, 30.08.55

Предложен способ обессеривания нефтяного кокса путем нагрева и выдержки его при 1370—1650°. Кокс проходит последовательно зоны нагрева, выдержки и охлаждения. В зоне охлаждения горячий кокс, выходящий из зоны выдержки, контактируется с топливным газом, содержащим преимущественно  $CH_4$ ; в зону выдержки, кроме нагретого газа из зоны охлаждения, подается также воздух. При т-ре 1370—1650°, развивающейся в результате горения газа (кокс сгорает в миним. кол-ве), кокс выдерживается в зоне в течение времени, достаточного для разложения S-соединений; в нагревательной зоне кокс контактируется с горячими отходящими газами из зоны выдержки. Топливного газа подается больше, чем требуется для горения, для того, чтобы обеспечить теплообменную среду между указанными зонами. Приведена схема процесса.

В. Кельцев

**9390 П. Сульфирование насыщенных и ненасыщенных углеводородов. Периталер (Procédé et dispositif pour la sulfonation des hydrocarbures saturés ou non saturés. Pernthaler F.)** Франц. пат. 1024527, 2.04.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 36, 8494 (нем.)]

Предложен способ сульфирования предельных и непредельных углеводородов, напр., получаемых при гидрировании угля, заключающийся в повторном распылении смеси реагирующих компонентов (олефины, парафины и  $H_2SO_4$ -моногидрат) и последующем быстром распылении полученных продуктов р-ции в смеси с омыляющим агентом, напр. 22%-ным NaOH.

В. Кельцев

**9391 П. Жидкие топлива (Residual fuels)** [Standard Oil Development Co.]. Австрал. пат. 162271, 21.04.55

Способ фосфоризации остаточного жидкого топлива, отличается тем, что топливо, содержащее небольшое кол-во V, реагирует с P или P-соединениями при 40—205° так, чтобы зола топлива содержала 1—10 мол-лей P на 1 мол-ль V, рассчитанного как  $V_2O_5$ .

З. Саблина

**9392 П. Извлечение серы из углеводородных газовых смесей. Хэрнейп, Каддингтон (Recovery of sulphur from gas mixtures containing hydrocarbons. Haresnape John N., Cuddington Kenneth S.)** [The British Petroleum Co., Ltd.]. Канад. пат. 514688, 12.07.55

Предложен способ получения S, заключающийся в контактировании газовой смеси, содержащей  $H_2S$ ,  $SO_2$  и углеводороды, при 120—160° с контактным материалом, способным удерживать жидкую S, образующуюся при взаимодействии  $H_2S$  и  $SO_2$ , на своей поверхности; жидкая S непрерывно удаляется из контактного слоя. При применении этого метода для природного газа к последнему добавляют  $SO_2$ , которая может быть получена сжиганием части получаемой S, а при работе с газами нефтепереработки (содержащими  $SO_2$ ) к ним добавляют  $H_2S$ .

В. Кельцев

**9393 П. Удаление V и (или) Na из нефти и нефтяных продуктов обработкой титаном, нанесенным на  $Al_2O_3$ , и гидрофайнинг. Портер, Норткотт (Removal of vanadium and/or sodium from petroleum**

and petroleum products with titania on alumina and hydrofining. Porter Frederick William Bertram, Northcott Roy Purdy [The British Petroleum Co. Ltd.]. Пат. США 2730487, 10.01.56

Сырую нефть (Н) или нефтяные фракции (НФ) обрабатывают контактным материалом (КМ), содержащим  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$ , в присутствии  $H_2$ , при условиях, способствующих отложению V и (или) Na на КМ. Последний содержит в основном 1—10 вес. %  $TiO_2$  и остальное кол-во  $Al_2O_3$ . Оптимальные условия процесса следующие: часовая объемная скорость подачи сырья 0,5—2,0; т-ра 399—427°, давл. 35—105  $кг/см^2$ . Скорость рисайкла  $H_2$  19—190  $м^3/100 л$ . Процесс особенно пригоден для подготовки Н и НФ к каталитич. гидроочистке. Н или НФ, содержащие V и (или) Na, пропускают сначала над КМ, состоящим из  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$ , а затем вводят в зону гидрофайнинга для очистки от сернистых соединений. Пример: при очистке фракции кувейтской нефти (после отбора 53 об. %) при 416°, давл. 70  $кг/см^2$ , часовой объемной скорости подачи сырья 1,0, скорости рисайкла  $H_2$  78  $м^3/100 л$  в течение 50 час. над КМ, содержащим 4,7 вес. %  $TiO_2$ , кол-во V уменьшалось с 0,0042 до 0,0011, Na с 0,0032 до 0,0022, а S с 3,71 до 3,39%.

**9394 П. Фильтр для очистки р-ров, содержащих окрашивающие и другие органические загрязнения.** Уиккенден (Filter for the purification of solutions containing coloring and other organic impurities. Wickenden Leonard). Канад. пат. 508719, 4.01.55

Усовершенствованный фильтр состоит из смеси частиц гранулированного нефтяного кокса размером 20—100 меш; в этой смеси некоторые кол-во частиц покрыто фосфорной к-той, другие покрыты соединением Ca или Mg (напр.,  $Ca(OH)_2$ ), реагирующим с фосфорной к-той с образованием нерастворимого фосфата. Получающаяся масса и является в целом фильтрующим материалом.

**9395 П. Очистка углеводородов.** Дейтон, Шмидл (Treatment of hydrocarbons. Dayton Herbert P., Schmidt Albert J.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 506182, 28.09.54

Предложен метод очистки нефтяного дистиллата, кипящего в пределах 205—455°, поступающего на каталитич. крекинг, от растворимых в воде солей. Очистка производится водой с pH 5,0—7,3, вводимой в кол-ве 10—20%. После промывки очищ. углеводородный слой отделяется. Процесс очистки может производиться в интервале т-р 70—100°. При аналогичной очистке газойля, выкипающего в том же интервале, т-ра процесса поддерживается ~80°, а pH воды при 6,5—7,0.

Н. Кельцев

**9396 П. Очистка нефтепродуктов** (Purification of hydrocarbon oils) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 727279, 26.01.55

Для удаления нерастворимых в воде и углеводородах примесей из нефтепродуктов (НП), таких как сырье для каталитич. крекинга, газойль, смазочные и охлаждающие масла и др., НП тщательно смешивают с водой при повышенных т-ре и давлении до образования эмульсии (Э) вода в масле; затем Э разлагают (отстаиванием, центрифугированием, электроосаждением) на 2 фазы: большую, содержащую НП, свободный от воды, и меньшую — представляющую собой пересавшуюся Э, содержащую примеси такие как Fe, его окислы и сульфиды, соединения металлов, углерод, кремнистые материалы и тяжелые углеводородные остатки как пек или асфальтосмолистые в-ва. Нерастворившаяся Э разлагают фильтрованием, перегонкой, отстаиванием, электроосаждением, обработкой щелочью и т. п.

З. Векслер

**9397 П. Очистка углеводородов** (Refining hydrocarbons) [Standard Oil Co.]. Австрал. пат. 159836, 2.12.54

Предложен способ очистки углеводородов жидким  $SO_2$  и  $BF_3$ . Очищаемое сырье обрабатывается жидким  $SO_2$ , взятом в кол-ве, превышающем его растворимость в углеводородах, и  $BF_3$  при т-ре от 0° до —85° под давлением, достаточным для поддержания жидкой фазы. Затем производится отделение очищ. углеводородов от экстрактов  $SO_2$  и  $BF_3$ .

З. Саблина

**9398 П. Очистка углеводородных дистиллатов** (Process for refining hydrocarbon distillates) [Standard Oil Co.]. Англ. пат. 728057, 13.04.55

Меркаптаны (М) удаляют из дистиллатов (Д) тщательным перемешиванием с 1—15 об. % водн. 50—60%-ного р-ра КОН и последующим введением в смесь при 38—52° кислородсодержащего газа. Д представляет собой тяжелую бензино-лигроиновую фракцию, керосин, дизельное или котельное топливо прямойгонки, термич. или каталитич. крекинга. Кислородсодержащим газом может быть воздух, подаваемый под давл. 2—14 ат, или  $O_2$ , применяемый без избыточного давления. Кол-во  $O_2$  должно быть в ~1,5—2,5 раза больше теоретически необходимого для превращения М в дисульфиды. В случае присутствия  $H_2S$  Д предварительно промывают р-ром щелочи. После обработки р-ром КОН продукт пропускают через мелко зернистый или волокнистый материал (песок, стеклянная вата), а затем промывают водой для удаления следов КОН. Крезолаты К отделяют, как верхний слой, от отработанного КОН, который затем концентрируют для дальнейшего использования.

З. Векслер

**9399 П. Очистка сырой нефти.** Портер, Хайд (Refining of crude petroleum. Porter F. W. B., Hyde J. W.) [British Petroleum Co., Ltd.]. Англ. пат. 730562, 25.05.55

Продукты с пониженным содержанием S получают пропусканием сырой нефти через зону гидрофайнинга, разделением жидких и газообразных продуктов (без понижения т-ры и давления) и последующей перегонкой для отбора целевых продуктов. В зоне гидрофайнинга при т-ре 400—455° и давл. 10,5—35,0  $кг/см^2$  нефть в смеси с  $H_2$  контактируют над сероустойчивым гидрирующим Co — Mo-катализатором (напр., окислы Co и Mo), отложенным на  $Al_2O_3$ , что обеспечивает превращение S в  $H_2S$ . Для удаления следов Na и V нефть, которая может быть предварительно отбензинена до гидрофайнинга, пропускают через реактор с бокситным катализатором. Приведена схема процесса.

З. Векслер

**9400 П. Обессеривание нефтяных дистиллатных топлив** в двухступенчатом процессе. Хейни, Мур (Desulfurizing petroleum distillate fuels with clay in the first stage and liquid sulfur dioxide in the second stage. Haney Stanley C., Moore James D.) [Sinclair Refining Co.]. Пат. США 2697063, 14.12.54

Процесс обессеривания нефтяного дистиллатного топлива отличается тем, что дистиллаты, выкипающие в пределах, характерных для дизельного топлива, контактируют в паровой фазе с флоридином при 315—370°, а затем в жидкой фазе дистиллат обрабатывают жидким  $SO_2$  в условиях процесса экстракции. В результате получается дизельное топливо с низким содержанием S и в значительной степени очищенное от меркаптанов.

З. Саблина

**9401 П. Обессеривание крекинг-лигроина** с помощью  $CuCl_2$ . Краус (CuCl<sub>2</sub> sweetening of cracked naphthas. Krause Jack H.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2695263, 23.11.54

Метод очистки от активной S крекинг-лигроина, содержащего нежелательные кол-ва меркаптанов, за-



ключается в диспергировании в лигроине гранулированного катализатора (К) в эффективном кол-ве. К состоит из  $\text{CuCl}_2$ , воды и носителя. Процесс ведут в присутствии свободного кислорода. К поддерживают в диспергированном состоянии в течение времени, достаточного для обесеривания лигроина, после чего лигроин отделяют от К. Усовершенствование метода сводится к тому, что носитель для К состоит примерно из 60—80 вес. % практически неадсорбционного материала и 40—20 вес. % адсорбционного материала. И. Шебло

**9402 П. Обесеривание углеводородов. Медоуз, Мартин** (Dethiolizing hydrocarbons. Meadows James L., Martin John N.) [Texaco Development Corp.]. Канад. пат. 511050, 15.03.55

Углеводороды обрабатывают гидратом окиси щел. металла в р-ре, состоящем в большей части из эфира гликоля (напр., метилкарбитол) и в меньшей части из алифатич. амина, напр. этаноламина, не растворимого в углеводородах. В составе, применяемом для обработки углеводородов и содержащем воды, р-р гидрата окиси щел. металла, эфир гликоля и алифатич. амин, кол-во воды не должно превышать 35 об. %.

З. Векслер

**9403 П. Очистка, в частности осветление, полностью или частично насыщенных углеводородов гидрированием. Любен** (Verfahren zur Reinigung, insbesondere Aufhellung von ganz oder teilweise gesättigten Kohlenwasserstoffen durch Hydrierung ihrer hydrierbaren Begleitstoffe. Lüben Robert) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 927593, 12.05.55

Гидрирование углеводородов проводят при 100—300° и давл.  $\leq 30$  атм в присутствии катализаторов, переносящих  $\text{H}_2$  и разбавителей и (или) р-рителей. В качестве последних применяют алифатич. углеводороды от  $\text{C}_7$  и выше, предпочтительно  $\text{C}_9$ , т-ра кипения которых отличается от пределов кипения сырья. Разбавитель вводят в кол-ве 0,5—4 вес. ч. на 1 вес. ч. сырья. Пример: парафин (полученный из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  над железным контактом), выкипающий выше 380°, который хорошо гидрируется только под давл.  $> 50$  атм, полностью очищают при смешении с  $\text{C}_9\text{H}_{20}$  в соотношении 2 : 1, гидрированием при 250° и 5 атм  $\text{H}_2$  над 3% Ni-Mg-контактом.

Б. Энглин

**9404 П. Очистка нефтяных фракций. Коли** (Refining petroleum fractions. Cauley Stephen P.) [Socony-Vacuum Oil Co., Inc.]. Пат. США 2701784, 8.02.55

Нефтяные фракции, содержащие тяжелые меркаптаны для удаления последних, обрабатывают водн. р-ром гидрата окиси щел. металла, в присутствии достаточного кол-ва растворимого органич. промотора окисления (который сам склонен к окислению) и некоторого кол-ва меркаптидов (М), достаточного для предотвращения окисления органич. промотора. Тяжелые М отделяют, к полученному экстракту добавляют легкие М в таком кол-ве, которое обеспечивает почти полное окисление тяжелых М в дисульфиды. При окислении остается часть легких М для того, чтобы предотвратить окисление органич. промотора. Щел. р-р после отделения продуктов окисления М возвращается для извлечения меркаптанов.

А. Чочиа

**9405 П. Очистка нефтяных дистиллатов, содержащих меркаптаны. Эванс, Грейсон, Берджорж** и (Sweetening of mercaptan-containing hydrocarbon oils of petroleum origin. Evans C. E., Grayson J. R., Burjorjee H. R.) [British Petroleum Co., Ltd.]. Англ. пат. 728589, 20.04.55

Очистка состоит в одновременном контактировании дистиллата с водн. NaOH и элементарной S, предварительно растворенной в порции очищаемого дистиллата. Специально приготовленный р-р NaOH может быть заменен отработанным р-ром плумбита Na, осво-

божденным от Pb. Очищаемый продукт, р-р NaOH и часть продукта, содержащего S, непрерывно подают в мешалку, где перемешивают до получения продукта с отрицательной пробой на коррозию. Готовый продукт отделяют в сепараторе от эмульсии и р-ра щелочи и последний непрерывно возвращают в мешалку. Если необходимо, продукт из сепаратора может быть подвергнут вторичной обработке. Процесс применяют для обработки моторного крекин-бензина после его кислотной очистки и вторичной перегонки. З. Векслер

**9406 П. Каталитическое обесеривание нефтяных углеводородов. Портер** (Catalytic desulphurization of petroleum-hydrocarbons. Porter Frederick William Bertram) [The British Petroleum Co.]. Пат. США 2718490, 20.09.55

При обработке газойля по методу аутофайнинга может быть достигнуто значительное увеличение продолжительности работы катализатора (К) между периодами регенерации. К представляет собой окиси Co и Mo на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с небольшим содержанием фтора. Газойль пропускают с объемной скоростью  $\leq 0,5$  объемов на 1 объем К в час. при т-ре 500—427°. Продукты, выходящие из зоны р-ции, разделяют на газойль, содержащий пониженное кол-во S, и на богатый  $\text{H}_2$  газ, который весь возвращают в зону р-ции. Пример: газойль (уд. в. 0,8505, т. кип. 105—195°, содержание S 1,43 вес. %) пропускают над содержанием фтор К, состоящим из окисей Co и Mo, осажденных на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при т-ре 416° и начальном давл. 10,5 атм. Богатый  $\text{H}_2$  газ непрерывно отделяют от обработанного газойля и снова подают в зону р-ции. Состав К при 560° (в вес. %):  $\text{MoO}_3$  — 17,25;  $\text{CoO}$  — 4,26; F — 2,3. Газойль пропускают вначале над К с объемной скоростью 1,0 объема на 1 объем К в час; только после 40 час. работы давление падает с максим. (несколько выше 21 атм) до 19,2 атм, а содержание остаточной серы достигает 0,075 вес. % и быстро увеличивается. Затем газойль пропускают над К с объемной скоростью 0,5 объемов на 1 объем К в час и после работы в течение приблизительно 200 час., давление по-прежнему остается на уровне 19,2 атм (после достижения максимума  $\sim 22,1$  атм) и уменьшается значительно медленнее, чем в предыдущем цикле, тогда как содержание остаточной серы составляет по-прежнему 0,075 вес. % и кол-во ее увеличивается значительно медленнее.

И. Шебло

**9407 П. Способ производства котельного топлива** (Method for manufacturing heating oil) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 732387, 22.06.55

Нефтяное котельное топливо (КТ), кипящее в пределах 149—399°, с малой склонностью к коксообразованию при горении, пригодное также для применения в качестве дизельного топлива, получают из прямых фракций КТ и газойля, предварительно обработанных следующим образом: КТ частично обесеривают гидрофайнингом над Co—Mo- или Mo-катализатором (отложенным на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), при т-ре 204—371°, давл. 3,5—17,5  $\text{кг/см}^2$ , с поглощением  $\text{H}_2$  в кол-ве 1,17  $\text{м}^3$  на 100 л топлива. Для удаления следов  $\text{H}_2\text{S}$  продукт промывают р-ром щелочи или обрабатывают паром. Газойль подвергают термич. или каталитич. (с псевдоожиженным катализатором) крекингу и последующей перегонке с выделением фракции КТ, которую, после промывки р-ром щелочи, смешивают с КТ, очищенным гидрофайнингом. З. Векслер

**9408 П. Способ очистки углеводородных масел от активной серы. Краус** (Process for sweetening hydrocarbon oils. Krause Jack H.) [Standard Oil Co.]. Канад. пат. 505511, 31.08.54

Способ очистки от активных S-соединений (меркаптанов) состоит в контактировании дистиллата в присутствии  $\text{O}_2$  с сухой  $\text{CuCl}_2$  на адсорбенте, промывке водой при 38° в отсутствие в-в, реагирующих с  $\text{CuCl}_2$

и добавлении 0,0002—0,01 вес. % (на промытое масло) деактиватора металлург. Си. Дистиллат, кипящий при  $t$ -рах, более высоких, чем бензин, обрабатывают вышеуказанным образом, промывку водой проводят при 40—105° в течение 0,5—60 мин. В том же процессе предлагается проводить промывку при  $\geq 45^\circ$ . В качестве деактиватора применяют N,N'-дисульфидин-1,2-диаминпропан.

Е. Покровская  
9409 П. Деасфальтизация. Стрикленд (Deasphalting operation. Strickland Barney R.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2696458, 7.12.54

Для удаления асфальтовых компонентов из нефтяных остатков их нагревают при 400—495° со скоростью питания 1—75 объемов сырья в 1 час на единицу объема нагревательной зоны. Обрабатываемый продукт содержит  $\leq 5\%$  углеводородов, кипящих ниже 220°, которые удаляют фракционной перегонкой. После этого обрабатывают остатки деасфальтирующим  $r$ -рителем для отделения асфальтовых компонентов. Получаемый после обработки продукт характеризуется вязкостью практически не ниже вязкости исходного сырья и содержанием компонентов, нерастворимых в нефтяной фракции уд. веса 0,660, близким к коксовому числу по Конрадсону исходного сырья. Приведена технологич. схема процесса.

В. Уфимцев  
9410 П. Деасфальтизация остаточных масел пропаном и бутаном (Deasphalting with propane and butane) [Esso Research Engineering Co.]. Англ. пат. 736898, 14.09.55

Нефтяные остаточные масла с вязкостью  $> 5,5$  *сг* при 99° деасфальтируют обработкой жидкой смесью пропана и бутана, содержащей 13—14 об. % бутана. В смеси могут находиться малые кол-ва метана и этана.

И. Руденская  
9411 П. Способ термического разложения кислых шламов, получаемых при обработке углеводородных масел серной кислотой. Майли (Verfahren zur thermischen Zersetzung von Säureschlamm, wie sie bei der Behandlung von Kohlenwasserstoffölen mit Schwefelsäure anfallen. Miley Hunter) [L. Sonneborn Sons, Inc.]. Пат. ФРГ 929629, 30.06.55

Способ термич. разложения кислого шлама (KSH), получаемого при обработке углеводородных масел серной  $k$ -той, с получением  $SO_2$  и кокса, отличается тем, что KSH вводится в циркулирующий поток коксовых частиц (KЧ), на поверхности которых образуется при смешении пленка KSH; кол-во KЧ при смешении в 5—15 раз больше кол-ва KSH. Смесь KSH и KЧ нагревается теплообменом;  $t$ -ра KЧ настолько выше  $t$ -ры KSH, чтобы  $t$ -ра смеси была 175—235°, но не более чем на 10° выше  $t$ -ры разложения KSH. Из цикла непрерывно выводится  $SO_2$  и избыток KЧ. Приведена схема установки.

В. Кельцев  
9412 П. Разделение смесей масла с парафином. Робертсон, Литл (Separating oil-wax mixtures. Robertson James M., Little Jack L.) [The Texas Co.]. Пат. США 2730485, 10.01.56

Для депарафинизации нефтяных дистиллатов применяют смесь  $r$ -рителей, содержащую галогидрированный ацеталь (из группы 1,1-диалкоксидана) следующей структурной ф-лы:  $X_2 - C - CH(OR)_2$ , где X — водород или галогид, R — метил или этил, некоторое кол-во ароматич. углеводорода с  $\leq 8$  атомами C в молекуле (напр., бэл., толуол или ксилол), а также 10—30 об. %, считая на ацеталь, в-ва, способствующие осаждению парафина (напр., метилэтилкетона, ацетона или фурфурола). Кол-во ароматич. углеводорода должно быть достаточным для растворения жидких углеводородов при  $t$ -ре —6, 7°, что соответствует 5—40 об. %, считая на ацеталь. Кол-во  $r$ -рителя составляет 1—10 ч. по объему на 1 ч. по объему масла. При охлаждении

смеси  $r$ -ритель-масло до  $t$ -ры, равной или несколько выше требуемой  $t$ -ры застывания масла, парафин (П) выпадает в виде кристаллов, которые благодаря высокой плотности  $r$ -рителя всплывают на поверхность. Кристаллы П при  $t$ -ре депарафинизации отделяют фильтрацией, центрифугированием или непрерывной флотацией. Отделенный П промывают дополнительным кол-вом  $r$ -рителя. Для отделения  $r$ -рителя от П и масла применяют выпаривание, отгон масла с паром, фракционирование или другой способ. Получают депарафинированный продукт с  $t$ -рой застывания, равной или несколько ниже  $t$ -ры депарафинизации, что вызывает меньшие затраты энергии на охлаждение. Метод пригоден для любых парафинистых дистиллатов нефти как смешанного основания, так и, в особенности, с преобладанием жидких парафиновых углеводородов. Пример: 1 объем парафинового дистиллата с  $t$ . заст.  $\sim 30^\circ$  смешан с 3 объемами  $r$ -рителя, состоящего из 80 об. % 2,2-дихлор-1,1-диэтоксидана и 20 об. % толуола. После охлаждения и фильтрации смеси при —5,6° получено 52% парафинового гача, а  $t$ -ра застывания выделенного масла соответствует  $t$ -ре депарафинизации.

З. Векслер  
9413 П. Двухступенчатая депарафинизация смазочного масла растворителями. Мак (Two-stage solvent dewaxing of lubricating oil. Macke Robert A.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2732328, 24.01.56

При двухступенчатом разделении масла (М) и парафина (П) применяют  $r$ -ритель, состоящий из осаждающего и растворяющего компонентов. Для 1-ой ступени процесса желательно смесь  $r$ -рителей составить так, чтобы  $t$ -ра смешения была выше  $t$ -ры депарафинизации на 23° при этом образуются: фаза, богатая  $r$ -рителем, и фаза, бедная  $r$ -рителем, смешанная с твердым П. К последней добавляют достаточное кол-во растворяющего компонента для удаления М с кристаллов П. На 2-ой ступени процесса  $r$ -р разделяют фильтрацией на П и М. Осаждающими компонентами могут быть: диметил-, метилэтил-, метилпропил- и диэтилкетоны или их смеси; дихлорэтилен + бэл., дихлорэтилен +  $CHCl_3$ , также  $CCl_4$ , фурфурол + бэл. В качестве растворяющих компонентов служат: бэл., толуол или их смеси. Пример: 100 г парафинистого моторного масла, содержащего 78% М и 22% П, растворяют в 100 г  $r$ -рителя (85% метилэтилкетона + 15% толуола) при  $t$ -ре  $\sim 10^\circ$ .  $r$ -р охлаждают до —18° и добавляют 200 г  $r$ -рителя, охлажденного до —18°. Из отстойника спускают: 1) депарафинированное М, содержащее 12,7 г М + 130 г  $r$ -рителя, 2) смесь из 22 г П + 65,3 М + 170 г  $r$ -рителя при —18. На 2-ой ступени к смеси добавляют 44 г толуола, охлажденного до —18°, для получения  $r$ -рителя, содержащего 68% метилэтилкетона и 32% толуола, который и вымывает М с кристаллов П. Далее следует отделение чистого П на фильтре. Скорость фильтрации при работе предлагаемым способом составила 239,2 и 224,6  $кг/м^2$  в 1 час, тогда как при одноступенчатом способе всего 117,2  $кг/м^2$  в 1 час.

З. Векслер  
9414 П. Аддукты мочевины. Хаяси, Томинуми (Urea adduct. Hayashi Kiyoshige, Tomiumi Michio) [Maruzen Petroleum Oil Co.]. Япон. пат. 1583, 26.03.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 3, 2064 (англ.)]

Смесь парафинистой нефтяной фракции (в г) 100, мочевины 100, 90%-ного метилового спирта 1200 и активированного угля 15 нагревают 20 мин. при 20—25°, причем получают аддукт, содержащий 13 г парафина. Без применения активированного угля выход парафина из аддукта составляет только 1 г.

И. Руденская  
9415 П. Отделение бензола от гексана гидрированием.

**Берч, Хайд** (Benzene separation from hexane by hydrogenation. Birch Stanley F., Hyde John W.) [British Petroleum Co., Ltd]. Канад. пат. 518714, 22.11.55

Процесс получения и выделения циклогексана, свободного от *n*-гексана, включает три фазы: выделение из нефти широкой фракции с началом кипения 67° и дальнейшую перегонку этой фракции на колонне (с числом теоретич. тарелок  $\geq 50$  и коэфф. орошения  $\geq 6:1$ ) для отделения головной фракции, кипящей в пределах 67—92°, содержащей бензол и основное кол-во *n*-гексана, метилциклопентана и циклогексана; гидрирование фракции, кипящей в пределах 67—92° в жидкой фазе в присутствии катализатора (сернистый Ni-сернистый W), для превращения бензола в циклогексан; четкую перегонку продуктов гидрирования с отделением головной фракции, содержащей *n*-гексан, от остаточной фракции, содержащей циклогексан и в основном свободной от *n*-гексана. З. Векслер

**9416 П. Способ отделения нафтенных кислот от нефтепродуктов, их содержащих. Вестерхофф, Франц** (Verfahren zur Abtrennung von Naphthensäuren aus naphthensäurehaltigen Mineralölen und Mineralölprodukten. Westenhoff Heinrich, Franz Hermann) [Edeleanu G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 892593, 29.03.56

Для отделения нафтенных к-т от содержащих их нефтепродуктов последние обрабатывают водн. р-ром  $\text{NH}_3$  в присутствии электролитов (I) ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) благодаря чему происходит образование расположенной между масляной и водн. фазами третьей фазы, содержащей нафтенат  $\text{NH}_3$  (II), которая отделяется и обрабатывается. Добавление I к р-ру  $\text{NH}_3$  производится перед его применением. Обработку проводят при 60°, после чего смесь охлаждают для образования промежуточной фазы, содержащей II. Последняя после отделения центрифугируется для удаления остатков нефтепродуктов. Примеры: 1) Газойль с кислотным числом (КЧ) 4 мг КОН обрабатывается 10%-ным р-ром  $\text{NH}_3$ , содержащим 10%  $\text{NaCl}$ . После 20-минутного смешения при 60°, в течение 10 мин. происходит осветление р-ра и образование 3 слоев. Продукт, выделенный из II после центрифугирования и обработки к-той, имеет КЧ  $\sim 150$  мг. 2) Газойль обрабатывается 10%-ным р-ром  $\text{NH}_3$ , содержащим 5%  $\text{NaCl}$ . При 60° после 1 часа достигается разделение на две фазы, при этом водн. фаза содержит образовавшийся II в растворенной форме. После охлаждения до 20° образуется третья фаза, содержащая II. Конечный продукт имеет КЧ 157. Б. Энглин

**9417 П. Переработка твердых парафинов, образующихся при синтезе углеводородов из окиси углерода и водорода по Фишеру — Троппу. Шмидт** (Verfahren zur Aufarbeitung von bei der Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd-Wasserstoff nach Fischer — Tropisch anfallenden festen Paraffinen. Schmidt Friedrich Ludwig). Пат. ФРГ 909387, 15.04.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 15, 3539 (нем.)]

Способ переработки твердых парафинов (II), получаемых в процессе Фишера — Троппа, заключается в расплавлении II, обработке его избыточным кол-вом холодного р-рителя (петр. эф. 40—80°, бпн. 110—120°, чистый  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), при которой высокоплавкие II выделяются в виде хлопьев. В заключение II экстрагируются р-рителем для низкоплавких компонентов. В. Кельев

**9418 П. Битумная эмульсия. Масуда** (Bitumen emulsion. Masuda Kunio). Япон. пат. 288, 20.01.54 [Chem. Abstr., 1954, 48, № 21, 13212 (англ.)]

Для улучшения сцепляемости битумной эмульсии с каменным материалом в нее вводят  $\sim 3\%$  фурфурола. Н. Руденская

**9419 П. Эмульгирование битумов (Emulsification of bitumens)** [Esso Standard Soc. Anon. Française]. Англ. пат. 731120, 01.06.55

К трудно эмульгируемым битумам для улучшения их способности к эмульгированию добавляют 0,1—10% продукта, полученного конденсацией ненасыщ. жирной к-ты, напр. олеиновой к-ты или к-т льняного масла с олефиновым углеводородом  $\text{C}_2$ — $\text{C}_{20}$ , напр. диизобутиленом или легкими фракциями нефти в присутствии катализатора. Эмульгирование проводят в р-ре, содержащем 0,05—0,4% гидрата окиси щел. металла. Н. Руденская

**9420 П. Улучшение сцепляемости битуминозных дорожных материалов. Билек** (Haftmittel für bituminöse Straßenbaustoffe. Bilek Ernst O.) [Th. Goldschmidt A.-G.]. Пат. ФРГ 925277, 17.03.55

Для улучшения сцепляемости предложено применять органич. карбоновую или сульфокислоту, которая содержит  $\geq 1$  ацильного или алильного радикала с длиной цепью  $n \geq 2$  атомов N, из которых  $\geq 1$  атома имеют основной характер. В качестве таковых могут быть использованы соединения следующих общих фл: а)  $\text{R}_1\text{—CO—NH—(C}_2\text{H}_4\text{NH)}_n\text{R}_2\text{COOH}$ , где  $\text{R}_1$ —углеводородная цепь, имеющая  $\geq 8$  атомов C,  $n \geq 1$  и  $\text{R}_2$ —алифатич., смешанный алифатич.-ароматич. или ароматич. радикал; б)  $\text{R}_1\text{NH—(C}_2\text{H}_4\text{NH)}_n\text{R}_2\text{COOH}$ , где  $\text{R}_1$ —углеводородная цепь, имеющая  $\geq 8$  атомов C;  $n \geq 1$  и  $\text{R}_2$ — $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ , или  $\text{CH}_2$ — $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ . Примеры: 1) 100 ч. кварцитового щебня (3—15 мм) смешивают с 5 ч. дорожной смолы, содержащей 0,3% солянокислой соли октадециламиноэтилглицерина, 2) 100 ч. щебня шлака доменных печей (3—8 мм) смешивают с 5 ч. жидкого битума, содержащего 0,4% олеинокислой соли амидоэтилглицерина. Б. Энглин

**9421 П. Производство сажи (Producing carbon black)** [Godfrey L. Cabot Inc.]. Австрал. пат. 163764, 14.07.55

Предложен способ произ-ва сажи, по которому нефтяное сырье (НС) вводится распыливающей форсункой по оси в 1-ю теплоизолированную зону, имеющую длину несколько большую, чем диаметр; в эту же зону через ряд вводов, расположенных вокруг форсунки, для НС подводится горючий газ, а дальше подается воздух в кол-ве 25—50% от теоретич., необходимого для сжигания всего горючего материала, вводимого в зону. В процессе сжигается весь газ и часть НС; пламя и поток продуктов горения ориентируются на несгоревшую часть НС на выходе из зоны. Разложившиеся с образованием сажи НС и продукты р-ции проходят затем во 2-ую теплоизолированную зону меньшего диаметра, чем 1-я зона, а потом через 3-ю теплоизолированную зону большего диаметра, чем 2-ая; из газобразных продуктов р-ции улавливается сажа. В. Кельев

**9422 П. Устройство для получения сажи из ацетилена. Фросс** (Vorrichtung zur Herstellung von Ruß aus Acetylen. Fross Arthur E.) [Internationale Gas-Russ A.-G.]. Пат. ФРГ 932816, 8.09.55

Предлагается устройство для получения сажи из  $\text{C}_2\text{H}_2$  взрывным способом, состоящее из большого числа вертикальных трубчатых, с конич. сужением внизу реакционных камер (К) с максим. объемом 1 л, соединенных в отдельные группы и помещенных в охлаждающую ванну; в каждой группе имеется центральная К. Сверху К каждой группы закрываются общей крышкой; центральная К имеет приспособление для зажигания и посредством каналов в верхней плите связана с остальными К группы. Все К группы снизу соединены с общим трубопроводом. Четыре группы объединены в агрегат квадратной формы, а четыре нижних трубопровода этих групп соединены в общий трубопровод. Даны схемы устройства. Б. Энглин



**9423 П. Активация катализатора для конверсии окиси углерода.** Досса (Activating carbon monoxide conversion catalyst. Daussat Russell L.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2709159, 24.05.55

Предложен способ активации гранулированного катализатора (93%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 7%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) для конверсии СО с водяным паром в  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , заключающийся в продувке катализатора углеводородным газом ( $\text{CH}_4$ ) при т-ре 400—525° и объемной скорости 50—300 объемов газа на 1 объем катализатора в час.; время активации 5—10 час. При данном способе активации, по сравнению с активацией воздухом в условиях более высокой т-ры, катализатор приобретает повышенную активность и механич. прочность. В. Кельцев

**9424 П. Получение водородсодержащего газа.** Глейзер (Process for producing gas comprising hydrogen. Glazier Edwin M.) [Gulf Research & Development Co.]. Пат. США 2728650, 27.12.55

Способ получения газа, содержащего  $\text{H}_2$  и СО (преимущественно  $\text{H}_2$ ), заключается в: частичном сжигании углеводородных паров с  $\text{O}_2$ -содержащим газом в реакционной, вначале свободной от катализатора, зоне при т-ре >980° для получения сырого синтез-газа (СГ), состоящего главным образом из  $\text{H}_2$  и СО; охлаждении СГ до 590—650° в условиях образования углерода из компонентов СГ; взаимодействия водяного пара с охлажд. СГ при 590—650° в присутствии образовавшегося углерода для превращения СО в  $\text{CO}_2$  и образования дополнительного кол-ва  $\text{H}_2$ . Дана схема процесса. Г. Марголина

**9425 П. Окислительный процесс.** Мартин, Хеммингер (Oxidation process. Martin Homer Z., Hemminger Charles E.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 511041, 15.03.55

Предложен способ получения газа, содержащего СО и  $\text{H}_2$ , из газообразных углеводородов (напр.,  $\text{CH}_4$ ) в присутствии окиси металла (ОМ), напр. окиси Fe, способной отдавать кислород при т-ре более низкой, чем т-ра разложения углеводорода. В замкнутом цикле процесса устанавливаются два отдельных слоя мелкоизмельченной ОМ, поддерживаемых в псевдооживленном состоянии восходящими потоками газов: через один из слоев проходит предварительно нагретая смесь углеводорода и водяного пара (отношение объемов пар: углеводород от 3 до 10) при т-ре р-ции углеводорода с ОМ (540—1100°); через другой слой проходит окисляющий газ при т-ре, требуемой для окисления металла в ОМ. Выходящие из верхней частей каждого слоя целевой и остаточный газы окисления проходят теплообмен с соответствующими входящими газовыми потоками. Приведена схема процесса. В. Кельцев

**9426 П. Способ получения углеводородов** (Procédé pour la production d'hydrocarbures) [Heinrich Koppers G. m. b. H.]. Франц. пат. 1075446, 15.10.54 [Chimie et Industrie, 1956, 75, № 3, 537 (франц.)]

Способ каталитич. получения углеводородов из СО и  $\text{H}_2$  (синтез-газа), отличающийся тем, что синтез-газ вводит снизу в столб жидкости, состоящий из содержащего катализатор масла и перемещающийся в том же направлении, что и газообразные продукты р-ции, причем рециркулируемое (механич. путем) масло после выделения газообразных продуктов р-ции, а также синтез-газ поступают в реактор ниже установленного в нем холодильника. Я. Кантор

**9427 П. Тяжелые нефтяные дистилляты топлива** (Petroleum distillate fuel oil compositions) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 731219, 1.06.55

В нефтяное дистиллятное топливо вводят небольшие кол-ва смеси первичного алифатич. амина с прямой цепью или смеси аминов и растворимого в топливе

сульфоната или нафтената (нефтяных к-т) аммония, щел. или щел.-зем. металла. Амины содержат 8—20 атомов С. Указаны смеси аминов  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NH}_2$  и  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$  или  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2$  и  $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2$ . Присадки добавляют в топливо, как таковые или в виде конц. р-ра в топливе. Топливо (керосин или отопительное топливо) содержит предпочтительно  $\geq 10$  об. % крекинг-компонентов, напр.: 30 об. % продуктов каталитич. крекинга, 50% — термич. крекинга и 20% — прямой гонки. Факультативно можно вводить р-рители, как эфиры гликолей, сложные эфиры фосфорной и тиофосфорной к-т и антикоррозийные присадки, как эфиры сорбита, пентаэритрита и соли алкилфосфорных к-т. Г. Марголина

**9428 П. Применение сложных эфиров многоатомных спиртов для улучшения дизельных топлив** (Emploi d'esters d'alcools polyvalents pour ameliorer les huiles pour Diesel.) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Франц. пат. 1097347, 04.07.55 [Chaleur et ind., 1956, 37, № 370, d70 (франц.)]

Указаны и перечислены в-ва, облегчающие воспламенение дизельных топлив, напр. азотнокислые и азотинокислые эфиры многоатомных спиртов, обладающих определенными хим. свойствами. Приведены два примера применения этих в-в, а также полученные результаты. В. Красева

**9429 П. Способ и устройство для сжигания газа в нефтяных и газовых скважинах.** Пайрос, Келибелл (Gas burner and method for burning gas in oil and gas wells. Piro's John J., Campbell Oliver F.) [Sinclair Oil and Gas Co.]. Канад. пат. 510021, 8.02.55

Патентуется газовая горелка с цилиндрич. корпусом, в котором монтируется камера сгорания, снабженная: а) вкладышем-смесителем с каналами для раздельной завихренной подачи газа и воздуха для образования слоя горючей смеси, прилегающего к стенкам цилиндрич. камеры, б) инициирующей воспламенение смеси запальной свечой, помещенной в экран цилиндрич. формы, несущем спиральную лопасть, способствующую перемешиванию газа и воздуха. Экран снабжен отверстием для подачи части горячей смеси к свече. Т-ра факела регулируется изменением кол-ва подводимого к нему вторичного воздуха. Дан эскиз горелки. М. Робин

**9430 П. Топливо, впрыскиваемое в двигатель.** Фокс, Бриттон (Jet engine fuel. Fox Homer M., Britton Sylvester C.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2712497, 5.07.55

Углеводородное топливо улучшенного качества содержит  $\geq 1$  пигиби.ора смолообразования, представляющего собой ароматич. углеводород. Свойства углеводородного топлива, выкипающего в пределах 32—260°, характеризуются ур-нием  $(R - 1,344) / 0,00152 N \geq 1$ , где R — показатель преломления при 20°, N — число отдачи по методу ASTM. Топливо содержит в кол-ве 5—50 об. %  $\geq 1$  диолефина, выкипающего в пределах 32—260° и в кол-ве 45—90 об. %  $\geq 1$  циклопарафина, с > 6 атомами С в молекуле. Ингибитор, добавляемый в кол-ве 1—10 об. %, имеет  $\geq 2$  заместителей — ОН или  $\text{NH}_2$ , присоединенных к ароматич. ядру. И. Рожков

**9431 П. Аминофенолы как антидетонационные добавки на богатых смесях.** Денисон (Amino phenols as rich mixture additives. Denison George H., Jr) [California Research Corp.]. Канад. пат. 505934, 21.09.54

Топливо для двигателя внутреннего сгорания с искровым зажиганием представляет собой бензин, практически свободный от смол, имеющий октановое число  $\geq 100$  (метод F-2) и содержащий малые кол-ва (0,001—0,5 вес. %) добавки, улучшающей антидетонационную

характеристику на богатой смеси. В качестве добавки применяются N-метиламинофенолы (напр., N-метилпарааминофенол) или их алкильные ( $C_1-C_4$ ) производные, причем алкильные группы присоединены к ядру.

И. Шебло  
9432 П. Смазочная композиция из минерального масла и этерифицированных сополимеров малеинового ангидрида и стирола. Отто, Рифф, Барретт (Mineral oil compositions containing esters of reaction product of maleic anhydride and styrene. Otto Ferdinand P., Jr., Reiff Orland M., Barrett Robert W.) [Socony-Vacuum Oil Co., Inc.]. Канад. пат. 507251, 9.11.54

Патентуется смазочный состав, состоящий из минер. смазочного масла и небольшого кол-ва, достаточного для понижения его т-ры застывания, сополимера ~6 вес. ч. малеинового ангидрида (I) с ~5 вес. ч. стирола (II) (или 0,7—1,0 моля I и 1,0 моля II), этерифицированного смесью насыщ. алифатич. спиртов нормального строения, имеющих в среднем ~12—14 атомов С, или тетрадеканолом.

М. Руденко  
9433 П. Смазочное масло с присадкой против коррозии. Батлер (Corrosion inhibited lubricating oil. Butler John M.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2696472, 7.12.54

Патентуется смазочный состав, включающий кроме основного компонента — минер. смазочного масла, 0,1—5 вес. ч. на 100 вес. ч. масла антиокислительной добавки, представляющей собой (*mpet*-алкилмеркапто)-цинк-N,N-диалкилдитиокарбамат, имеющий ф-лу:  $R-S-Zn-S-(CS)-(NR_1R_2)$ , где: R — *mpet*-алкильный радикал, содержащий 8—16 атомов С;  $R_1$  и  $R_2$  — алкильные радикалы, содержащие до 8 атомов С.

З. Саблина  
9434 П. Магнитные жидкие композиции (Magnetic fluid compositions) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Австрал. пат. 162371, 21.04.55

Магнитная жидкость состоит из жидкого носителя — натурального или синтетич. масла, магнитных частиц, взвешенных в жидком носителе, и небольших кол-в водорастворимого алкоголя, меркаптана, амина или амида, нерастворимых в жидком носителе.

З. Саблина  
9435 П. Композиции смазочных материалов и гидравлических жидкостей. Уотсон (Lubricant and hydraulic fluid compositions. Watson Forrest J.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 508607, 28.12.54

Смазочные составы и гидравлич. жидкости состоят из следующих компонентов (вес. %): 80 три-(2-этилгексил)-фосфата, 15,0 трикрезилфосфатов, 2,0 полимера кислого эфира метакриловой к-ты с мол. в. 5000—15 000, 2,0 керосина как р-рителя для этих полимеров, 1,0 глицидилфенилового эфира. В другом варианте патента предлагается смесь (в %): 50—85 триалкилфосфата, содержащего 4—8 атомов С, напр. триоктилфосфата, 10—40 трикрезилфосфатов, малое кол-во, достаточное для загущения фосфатов (до 10), линейного полимера кислых эфиров метакриловой к-ты с мол. в. 5000—25 000 и 0,5—5 глицидилового, напр. глицидилциклогексилового, эфира.

Е. Покровская  
9436 П. Композиция смазочного масла (Lubricating oil composition) [California Research Corp.]. Англ. пат. 711484, 7.07.54 [Fuel Abstrs, 1954, 16, № 6, 106 (англ.)]

Смазочное масло для двигателей внутреннего сгорания, обеспечивающее их работу в условиях низких т-р, состоит в основном из минер. масла с индексом вязкости в пределах 30—110 и вязкостью 650—10 000 *сст* при  $-34,5^\circ$  и простого или сложно-простого эфира полипропиленгликоля (I), где эфирная группа или одна из эфирных групп образована одноатомным спиртом,

имеющим в радикале  $\geq 5$  атомов С. I добавляют к минер. маслу в кол-ве  $\frac{1}{3}$ —3 объемн. ч., считая на масло; I имеет индекс вязкости  $\geq 125$  и вязкость при  $-34,5^\circ$  в пределах 1100—8800 *сст*.

Е. Калайтан  
9437 П. Смазочный материал для сверхвысоких давлений. Сокол, Сокол, Коппок (Extreme pressure lubricant. Sokol Samuel J., Sokol Harry, Coppoc William J.) [The Texas Co.]. Пат. США 2701237, 1.02.55

Указанное масло, применяющееся в автомобильном передаточном механизме, работающем в жестких условиях, состоит в основном из минер. смазочного масла с добавкой ниж.перечисленных компонентов (в вес. %): 8—12 нафтената Pb, 8—12 сульфохлорированного спирмачетового масла (ССМ), 2,5—3,5 хлорированного парафина и 4—7,5 сульфированного ССМ или смеси сульфированного ССМ с ланолином.

Е. Покровская  
9438 П. Смазочный состав (Lubricating compositions) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 717933, 3.11.54 [Rubber Abstrs, 1955, 33, № 2, 64—65 (англ.)]

Патентуется состав с улучшенным индексом вязкости из минер. масла с добавкой 10—50 вес. % сополимера изоолефина такого, как изобутилен и диолефина, напр. изопрен с мол. весом по Штаудингеру, сниженным с 40 000—250 000 до 10 000—30 000, содержащего также в качестве добавки для улучшения термич. стабильности продукт р-ции металлч. соли алкилфенолсульфида с Р и S или сернистым Р (стабилизатор описан в англ. пат. 598767). Способ получения из сополимеров (напр., сырого бутылкаучука) продуктов с более низким мол. весом описан в англ. пат. 590192 [Rubber Abstrs., 1947, 25, 758] и пат. США 2239501.

Е. Покровская  
9439 П. Смазочный состав, содержащий эфиры сахаров. Клейтон, Линдстром, Стюарт (Sugar ester-containing lubricant compositions. Clayton James O., Lindstrom Eddie G., Stuart Frank A.) [California Research Corp.]. Пат. США 2700022, 18.01.55

Патентуется состав, используемый в качестве картерного масла в бензиновых двигателях, состоящий в основном из смазочного масла, практически не содержащего парафина, и 4—10 вес. % сахара: пентозы, гексозы или сахарозы, в котором  $\geq 1$  группы ОН этерифицировано алифатич. карбоновой к-той, имеющей  $\geq 10$  атомов С. Состав эффективно предупреждает образование осадков в бензиновых двигателях, работающих в условиях городского транспорта при сравнительно невысоких т-рах.

Е. Покровская  
9440 П. Способ производства масел и жиров для сверл. Берингер, Рейбниц, Лобер (Verfahren zur Herstellung von Bohrerölen und -fetten. Behringer Karl, Reibnitz Bruno v., Lober Friedrich) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 909388, 15.04.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 15, 3536 (нем.)]

Патентуется способ произ-ва масел и жиров для сверл путем частичного омыления смеси высококипящих минер. масел и жироподобных материалов. Последние получают из остатков или фракций продуктов окисления неароматич. углеводородов, напр. бурогоугольного твердого парафина, этерификацией с многоатомным спиртом, после удаления неомыляемой части (по крайней мере 50%, кипящей при т-ре  $>350^\circ$ ). Получаемые жиры должны содержать свободные ОН-группы. В р-ме ер: этерифицируют 200 ч. фракций продукта окисления парафина, кипящего при 150—275°/15 мм, свободного от неомыляемой части, 120 ч. сорбита. В конечном продукте этерифицировано в среднем по одной ОН-группе сорбита. Омылением КОН получают жир для сверл.

Н. Фрумкина

9441 П. Изоляционные масла. Бринкманн, Лутер (Isolieröle für Massekabel. Brinkmann Karl, Luther Horst). Австр. пат. 178997, 10.07.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 24, 5699 (нем.)]

Предлагается использовать в качестве изоляционных масел для кабельной массы остаточные фракции, получаемые при алкилировании ароматич. углеводородов, после обработки их адсорбентами (отбеливающая земля, кизельгур,  $Al_2O_3$ ) в присутствии р-рителей. Напр., остаточные продукты алкилирования бензола или нафталина с  $\eta_{50} = 1200$  сст зачищаются 10% отбеливающей землей при  $>80^\circ$  и фильтруются. Фильтрат, имеющий при нормальной т-ре фактор диэлектрич. потерь  $<5 \cdot 10^{-4}$ , применим в качестве изоляционного масла.

Б. Энглин

9442 П. Синтетические смазочные материалы (Synthetic lubricants) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 718225, 10.11.54 [Fuel Abstrs, 1955, 17, № 4, 82—83 (англ.)]

Синтетическое смазочное масло, состоящее из сложного диэфира с общей ф-лой:  $R' - (CO) - O - CH_2 - CH - CH_2 - (C(SH_2CH_2OR) - O - (CO) - R''$ , где  $R$  — алкильный или алкоксильный радикал, содержащий 1—8 атомов С,  $R'$  и  $R''$  — алкильные радикалы с нормальной или разветвленной цепью, содержащие 3—9 атомов С.

В. Синицын

9443 П. Антиокислитель (Anti-oxidant) [Naamloos Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 725476, 2.03.55

Серусодержащие соединения, являющиеся, в основном, продуктами р-ции тиофенолитов и галоидуглеводородов, используются как антиокислители для минер. масел и содержащих их смазочных материалов. «Кислое масло» контактируется с гидратом окиси щел. металла, в кол-ве, эквивалентном содержанию тиофенолов в масле, и с галоидуглеводородом (имеющим  $\geq 2$ , но не более, чем вдвое больше атомов галоидов, чем атомов С) в кол-ве, точно эквивалентном содержанию тиофенолов в масле. Непрореагировавшие компоненты, галоидные соединения, вода и смолистые образования отделяются от продукта р-ции. Под «кислым маслом» имеется ввиду продукт, получаемый при очистке крекинга бензина при обработке его щел. р-ром и выделении тиофенолов и фенолов путем подкисления. В качестве галоидуглеводородов применяются дихлор- и дибромметан, 1,2-дихлорэтан, 1,1,2-трихлорэтан и 2,5-дибром-2,5-диметилгексан.

Н. Рожков

9444 П. Предупреждение окисления минеральных масел (Inhibition of oxidation in mineral oils) [Standard Oil Development Co.]. Австрал. пат. 160168, 23.12.54

Способ предохранения нефтяных масел от окисления путем распыления в них небольшого кол-ва Na-фосфата, содержащего  $\geq 2$  атомов Na на атом P. Е. Покровская

9445 П. Приготовление сульфатирующего агента. Андерсон (Preparation of sulfonating agent. Anderson Frank E.). Пат. США 2722543, 1.11.55

Сульфатирующий агент для минер. масла получают из жидкого  $SO_3$  тонким распылением последнего и контактированием с инертным газом — носителем, предварительно нагретым до т-ры выше т-ры  $SO_3$ , которая переходит при этом в парообразное состояние и дает смесь с инертным газом. В качестве стабилизирующего в-ка к  $SO_3$  добавляют в суспендированном состоянии соединение В, имеющего т-ру кипения выше, чем т-ра кипения  $SO_3$ .

Е. С. Покровская

9446 П. Присадки к смазочным маслам. Дигрих, Мертенс, Веттер (Zusätze für Schmiermittel. Dietrich Wilhelm, Mertens Hans-Joachim, Wetter Fritz) [Chemische Werke Huls A.-G.]. Пат. ФРГ 925192, 14.03.55

В качестве присадок к смазочным материалам на основе минер. масел предлагается применять, наряду с органич. нитросоединениями, растворимые в масле ди- и полисульфиды общей ф-лы  $R - X - CS - SS - CS - X - R$  или  $R - X - CS - (S)_n - CS - X - R$ , где  $R$  — алкильный, циклоалкильный, ариалкильный и (или) гетероциклич. радикал, с прямой или разветвленной цепью, насыщ. или ненасыщ., который может содержать еще металл, напр., Zn или Sn;  $X - O$  или  $S$ ;  $n$  — число от 3 до 5 и выше. Примеры: При добавлении к веретенному маслу (15,6 сст при  $50^\circ$ ) дибутилдисульфида ксаноеновой к-ты 2,5 вес. % показатель его смазывающего действия при высоком давлении (число VKA при испытании на четырехшариковой машине) повышается с  $<150$  до 340, а при последующем добавлении 0,25%  $\beta$ -динитрофенола — до 440. При добавлении тех же присадок к маслу с 62,0 сст при  $50^\circ$  число VKA повышается с  $<150$  до 950. Добавление к указанным маслам одного только  $\beta$ -динитрофенола в кол-ве 0,25 вес. % не улучшает смазочных свойств масел.

Б. Энглин

9447 П. Консистентная смазка, содержащая алкенилтарную кислоту. Ноулс, Эккерт, Пурпур (Alkenyl succinic acid grease. Knowles Edwin C., Eckert George W., Puryear Oney P.). [Texaco Development Corp]. Канад. пат. 509333, 18. 01.55

Патентуется смазка, состоящая, в основном, из минер. смазочного масла и 5—50 вес. %, считая на консистентную смазку, мыла многовалентного металла (Mg, Al или Be). Мыло получается из смеси, состоящей из большего кол-ва алкил-или алкенил (не метил  $C_2$ ) алкилфатич. дикарбоновой к-ты с симметрич. карбоксильными группами и меньшего кол-ва мылообразующей монокрбоновой к-ты, напр. из Mg-соли  $C_{10}-C_{12}$  алкенил сукцината и меньшего кол-ва стеарата Mg. Указанное мыло, взятое в соответствующем кол-ве на смесь мыла и смазочной основы, нагревается при т-ре желатинизации для загущения смазочного масла до консистенции геля. В варианте патента предлагается Mg-полимерное мыло следующей ф-лы:  $R(CO)OMg(-ADK-Mg-ADK-Mg-ADK-)_nMgO(CO)R$ , где ADK обозначает остаток алкилдикарбоновой к-ты, имеющий симметрич. карбоксильные группы, R — углеводородная часть остатков концевых мылообразующих монокрбоновых к-т, а  $n$  — число, указывающее длину цепи Mg-дикарбоксильной части мыльного полимера, которое может меняться в пределах 1—4. Консистентная смазка содержит небольшие кол-ва ингибитора окисления.

Л. Пашковская

9448 П. Консистентная смазка. Морзуз (Lubricating grease. Morway Arnold J.). [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 507635, 23.11.54

Патентуется слабощел. смазка ( $pH \geq 7,0$ ), состоящая из 65—75 вес. % смазочного масла, загущенного до консистенции смазки 3—30 вес. % (от всей смазки) Na-мыла алифатич. жирного материала, напр. сурепного масла, с добавкой 0,2—1% (0,5%) смолстого, растворимого в масле продукта конденсации диэобутилфенола с формальдегидом, параформальдегидом или гексаметилентетраминном, прореагировавшего с  $NH_3$  и 0,02—0,5% фенол- $\beta$ -нафтиламина. В другом варианте патента прибавляют еще 1—3% глицерина.

Е. Покровская

9449 П. Алюминиевые мыла. Дин (Aluminum soaps. Dean Walter K.). [Mallinckrodt Chemical Works]. Канад. пат. 508574, 28.12.54

Патентуются Al-мыла смеси к-т, в которой большую часть составляет олеиновая к-та, а меньшую (но 5—



15%)—нафтеновая к-та и димер линолевой к-ты. Кол-во Al в пересчете на  $Al_2O_3$  должно составлять 10—20 вес.%. Более точно берут ~67 вес.% олеиновой к-ты и по ~8,5 вес.% нафтеновой и димера линолевой к-ты на ~16 вес.%  $Al_2O_3$ . Е. Покровская

**9450 П.** Способ получения гидрофобных гелеобразных смазочных материалов (Procédé pour la préparation de gels lubrifiants hydrophobes et produits obtenus par la mise en oeuvre du dit procédé) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Франц. пат. 1066778, 9.06.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 30, 7125 (нем.)]

Смешивают жидкое смазочное масло (напр., машинное) с тонкоизмельченными окислами или гидроокисями (напр. Si, Ti, Al или Fe) и <0,2% изоцаната. Пример: 90 ч. машинного масла гомогенизируется с 10 ч.  $SiO_2$ , полученного из  $SiCl_4$ , и к полученной смеси добавляют 2 ч. толуюизоцианата. Смесь нагревают 4 часа при 60° в герметически закрытом сосуде.

Б. Энглин

**9451 П.** Составы, применяемые при обработке металлов. Моруэй, Зиммер (Metal fabricating compounds. Morway Arnold J., Zimmer John C.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 507631, 23.11.54

Патентуется состав, состоящий в основном из светлого минер. смазочного масла, сульфированного путем нагревания с 0,8—1,5% S, в отсутствие жирного масла и при т-ре 150—170° и атмосферном давлении. При этом образуются нестойкие, корродирующие соединения с содержанием S 0,2—2%, что обуславливает хорошее качество состава. Для стабилизации прибавляют 1—3% присадки для сверхвысоких давлений из числа арил-, алкил- или аралкиловых эфиров фосфорных к-т (напр., 0,5—2% трикрезилфосфата или -фосфита). Е. Покровская

**9452 П.** Термостойкий смазочный материал. Медоу-крофт (Heat transfer media. Meadowcroft A. E.) [Monsanto Chemicals, Ltd.]. Англ. пат. 694313, 15.07.53 [Chem. Zbl., 1955, 125, № 17, 4009 (нем.)]

Предлагается смазочный материал, применяемый для теплопередающих и охлаждающих систем, состоящий из алифатич. или алифатич.-ароматич. ортосиликатов, в которых алкильный радикал содержит до 14 атомов C, а арильный радикал представляет собой фенил или крезил. Примеры: диоктилфенилкрезил-, дионилдизонпропил-, дионилдифенил-, тетрагептилорто-силикат. Б. Энглин

См. также: Крекинг, кинетика и механизм 7520, тетраэтилсвинец в бензине, опред. 8535. Газойль, масс-спектрометрический анализ 8621. Смазки, влияние на трение 7704. Топливо, горение 7550—7556. Перекачка по трубам 10577. Коррозия 9938, 10550. Техника безопасн. 10620, 10700, 10701. Сточные воды 9165—9169, 9170

## ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Редакторы С. Э. Тайц, В. П. Фабричный

**9453 П.** Способ очистки ацетилен (Verfahren zum Reinigen von Rohacetylen) [Ges. für Linde's Eismaschinen Akt.-Ges.]. Швейц. пат. 297777, 16.08.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 20, 4694—4695 (нем.)] Влажный  $C_2H_2$  промывают противотоком 85—90%-ной  $H_2SO_4$ , взвзой в таком кол-ве, чтобы после однократного орошения промывной башни конц-я  $H_2SO_4$  становилась <70%, лучше 40—60%. В. Красева

**9454 П.** Синтез углеводородных смесей (Synthesis of hydrocarbon mixtures) [Ruhrchemie A.-G. and

Lurgi Gesellschaft für Wärmetechnik m. b. H.]. Австрал. пат. 165292, 6.11.55

Процесс получения высококипящих вязких углеводородных смесей из фракций (с т. кип. >340°) продуктов, получаемых каталитич. гидрированием CO в присутствии тонкоизмельченного движущегося катализатора, состоящего из металлов и (или) окислов металлов VIII группы периодической системы, при повышенном давлении и при 180—400°. Смесь, содержащую, кроме алифатич. углеводородов, моно- и полициклич. соединения, гидрируют в жидкой фазе при 100—300°  $H_2$  или смесью газов, содержащей  $H_2$ , под давл. 5—100 ат в присутствии катализаторов гидрирования, содержащих металлы VIII группы периодической системы, так, чтобы частично дециклизовать компоненты смеси и полностью или частично освободить от содержащихся в смеси кислородсодержащих групп и ненасыщ. связей. В. Шведов

**9455 П.** Способ получения одноатомных или многоатомных первичных спиртов (Verfahren zur Herstellung ein- oder mehrwertiger primärer Alkohole) [Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 882988, 13.07.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 22, 5176 (нем.)]

Указанные спирты получают восстановлением эфиров соответствующих карбоновых к-т щел. металлами и в-вами, содержащими спиртовую OH-группу, в присутствии ангидридов к-т, соли кислот эфиров которых легко омыляются ( $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $As_2O_3$ , ангидрид борной к-ты) и воды (в случае применения  $SO_2$ , работают в отсутствие воды). Бутилоленат дает при восстановлении Na в бутаноле при пропускании  $CO_2$  и добавке необходимого кол-ва воды олеиловый спирт с выходом 96—98%. В. Красева

**9456 П.** Способ производства 2-метилпентандиола-1,3. Мак-Лейн, Стауценбергер (Process for producing 2-methyl-1,3-pentanediol. MacLean Alexander F., Stautzenberger Adin L.) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 518634, 15.11.55

2-Метилпентандиол-1,3 получают альдолизацией шел. р-ра  $C_2H_5CHO$  в  $C_2H_5OH$  под давлением  $H_2$  14—210 ат в присутствии Ni-катализатора гидрирования в течение 1—4 часа при 93—150°. При этих условиях образующийся пропиональдол сразу же гидрируется в целевой продукт. В. Красева

**9457 П.** Способ получения спиртов и их эфиров. Реппе, Хейнцелер, Кутеров, Тёпель (Verfahren zur Herstellung von Alkoholen und deren Estern. Reppe Walter, Heintzeler Manfred, Kuterow Nikolaus V., Toepel Tim) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 921931, 7.01.55

Способ получения спиртов и их эфиров р-цией олефинов с CO и водой в присутствии аминов, особенно третичных аминов, а также карбонилы металлов или солей карбонилгидридов металлов отличается тем, что р-цию проводят в присутствии карбоновых к-т, содержащих ≥2 атомов C. Смесь 170 г N-пропилпиридина и 500 г измельченного льда нейтрализуют  $C_2H_5COOH$ , прибавляют 100 г Fe-пентакарбонила, загружают в автоклав из нержавеющей стали емк. 5 л, продувают его  $N_2$  и накачивают газовую смесь из 1 ч.  $C_2H_4$  и 3 ч. CO до давл. 150 ат, нагревают при перемешивании до 130° и поддерживают давл. 200 ат, добавляя смесь газов до прекращения поглощения CO и  $C_2H_4$ . Реакционную массу отделяют от Fe-карбонила, подкисляют  $H_2SO_4$  и перегоняют в вакууме. Дистиллат, содержащий  $C_2H_5COOC_2H_5$ , омыляют щелочью, сушат и перегоняют. Получают 355 г n- $C_3H_7OH$ , т. кип. 96—97°. Остаток от перегонки продукта р-ции, кроме  $C_2H_5COOH$ , содержит HCOOH, образующуюся при р-ции. При применении щавелевой к-ты в тех же усло-

виях получают 330 г  $n$ -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH. Из остатка извлекают, кроме шавелевой к-ты, HCOOH и образовавшийся из Fe-карбонила Fe<sup>2+</sup>-оксалат. При применении 90 г CH<sub>3</sub>COOH получают 420 г  $n$ -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH и 19,4 г CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Кроме того, получают свободную CH<sub>3</sub>COOH, HCOOH и 52 г Fe-пентакарбонила. 190 г  $N$ -бутиллипролидина и 400 г льда нейтрализуют CH<sub>3</sub>COOH, прибавляют 120 г  $n$ -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH и 100 г Fe-пентакарбонила, нагревают при 130° и 80 ат со смесью 25% пропилена и 75% CO. Получают немного CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> и 125 г  $n$ -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH, т. кип. 115—117°. Из 170 г  $N$ -пропилипролидина, 180 г CH<sub>3</sub>COOH, 400 г воды, 100 г C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, 100 г Fe-карбонила, смеси 1 ч. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и 3 ч. CO при 130° и 200 ат получают 105 г  $n$ -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH. В. Красева

**9458 П. Спирты с высоким молекулярным весом.** Хилл (High molecular weight alcohols. Hill Eugene F.) [Ethyl Corp]. Пат. США 2719858, 4.10.55

Путем восстановления масла сахарного тростника щел. металлом и спиртом с последующим гидролизом восстановленной смеси получают спирты с высоким молекулярным весом. Г. Ошмян

**9459 П. Получение простых эфиров.** Кеннеди (Preparation of ethers. Kennedy Robert M.) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2724728, 22.11.55

Простые эфиры получают р-цией фтористых алкилов с BF<sub>3</sub> в присутствии воды и SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора. Кол-во воды должно быть  $\leq 10\%$  от веса катализатора. Приведена технологич. схема. В. Красева

**9460 П. Способ получения эфиров азотистой кислоты.** Соловейчик (Process the production of nitrous esters. Soloveichik Samuel). Пат. США 2714606, 2.08.55

Смесь алифатич. спирта, ангидрида борной к-ты и HNO<sub>3</sub> нагревают, отгоняя получаемый эфир по мере его образования. В. Красева

**9461 П. Гидрирование.** Дайс, Джефрие, Халл (Hydrogenation. Dice Henry K., Jeffries Samuel B., Jr, Hull Warren D.). Канад. пат. 519293, 6.12.55

Смесь, содержащую главным образом CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>CHO, спирты, органич. окиси, ацеталь и высшие альдегиды, доводят до pH 5—7 и гидрируют при 65—120° и давл. 21—140 ат в присутствии Ni-катализатора, взятого в кол-ве 3—12% от веса смеси. При этом высшие альдегиды и часть кетонов превращаются в соответствующие спирты. Из гидрированной смеси выделяют индивидуальные компоненты. Приведена технологич. схема. В. Красева

**9462 П. Способ получения углеводородов и кислородсодержащих органических соединений из окиси углерода и воды.** Хиллер, Шиллер (Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen aus Kohlenoxyd und Wasser. Himmeler Wilhelm, Schillinger Georg) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 929247, 23.06.55

Способ получения углеводородов или O-содержащих органич. в-в р-цией CO с H<sub>2</sub>O при повышенной т-ре в присутствии катализатора отличается тем, что выходящий из реакционной камеры газ возвращают в цикл после полного или частичного отделения углеводородов и O-содержащих в-в. При этом содержание CO в возвратном газе или кол-во вводимой воды устанавливают так, чтобы газ, поступающий в реакционную камеру и выходящий из нее, содержал бы примерно одинаковое кол-во H<sub>2</sub>. Через 50 л катализатора из ZnO и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, предварительно восстановленного H<sub>2</sub>, пропускают при 180 ат и 380° 65—75 м<sup>3</sup> CO и 35—40 кг воды в 1 час. При этом газ, выходящий из реакционной камеры, возвращают в цикл, поддерживая объемную скорость

10 м<sup>3</sup> на 1 л катализатора в 1 час. В циркулирующем газе промывкой водой (под давлением) поддерживают содержание CO<sub>2</sub> 2%. Этим достигают того, что содержание H<sub>2</sub> в газах при прохождении их через реакционную камеру практически не меняется и равно ~51%. Кроме того, циркулирующие газы содержат 40% CO, 7% N<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>. Получают в 1 час 30—35 кг CH<sub>3</sub>OH, d<sub>15</sub> 0,830. В. Красева

**9463 П. Способ получения ацеталей кронового альдегида.** Герман, Эйбель (Verfahren zur Herstellung von Crotonaldehydacetallen. Hermann Willy O., Eibel Ludwig) [Consortium für electrochemische Industrie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 940293, 15.03.56

Простые бутадениловые эфиры вводят в р-цию с одноатомными спиртами, возможно в присутствии кислотного катализатора. 100 г бутаденилэтилового эфира смешивают с 100 г безводн. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, к р-ру прибавляют 3 капли конц. HCl-к-ты. Р-цию ускоряют нагреванием смеси при т-ре ~30°, при этом т-ра повышается до т-ры кипения. После охлаждения р-р нейтрализуют равным объемом 20%-ного NaOH. Органич. слой весит 176 г. При его фракционировании получают 83 г диэтилацетали кронового альдегида (I, альдегид), т. кип. 147°/720 мм, выход, с учетом образующегося димера бутаденилэтилового эфира (45 г), количественный. По этому способу можно также получать смешанные ацетали. Из бутаденилметилового эфира получены следующие ацетали I (в скобках указана т-ра кипения при 720 мм): диметилацеталь (117°); метилэтилацеталь (120°); метилазопропилацеталь (142°); метилбутилацеталь (163°), метилаллилацеталь (151°). Из бутаденилэтилового эфира получены следующие ацетали I (в скобках указана т-ра кипения при 720 мм): этилметилацеталь (120°); этилазопропилацеталь (150°); этилбутилацеталь (179°); этилаллилацеталь (164°). В. Красева

**9464 П. Способ получения  $\alpha$ -этил-3-изопропилакролена.** Юрген, Николай, Хаген (Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -isopropylacrolein. Jürgen Hans, Nicolai Fritz, Hagen Werner) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 927626, 12.05.55

Способ получения  $\alpha$ -этил-3-изопропилакролена альдольной конденсацией при обычных условиях, применяемых для получения ненасыщ. альдегидов с удвоенным кол-вом атомов C из насыщ. альдегидов, отличается тем, что  $n$ -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHO вводят в р-цию с 50%-ным или лучше 100%-ным избытком  $iso$ -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHO (I) в присутствии щел. агента при т-ре кипения смеси альдегидов. В аппарате с обратным холодильником, мешалкой и колонной к 750 ч. 1 н. водн. NaOH при 80° приливают в течение 2 час. при сильном перемешивании в атмосфере N<sub>2</sub> смесь 840 ч. I и 420 ч.  $n$ -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHO. Кипятят еще 1 час с обратным холодильником, отгоняют избыток I (400 ч.). Отделяют воднощел. слой, органич. слой фракционируют при 10 мм. Получают 530 ч.  $\alpha$ -этил-3-изопропилакролена, т. кип. 50—53°/10 мм, выход 84,5%. Восстановлением его H<sub>2</sub> в присутствии катализатора (Ni на кieselгуре) при 120° и 200 ат получают 2-этил-4 метилпентанол-1 (т. кип. 75—77°/10 мм), который может быть использован как спиртовая составляющая при получении эфиров дикарбоновых к-т, напр. диоктилфталата. В. Красева

**9465 П. Способ получения кислородсодержащих органических соединений.** Реппе, Эйльбрехт (Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen. Reppe Walter, Eilbracht Hans) [Chemische Verwertungsges. Oberhausen m. b. H.]. Пат. ФРГ 891688, 1.10.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 31, 7314—7315 (нем.)]

Способ получения указанных соединений оксисинтезом при повышенных т-ре и давлении в присутствии катализаторов, содержащих металлы VIII группы или их соединения, заключается в проведении р-ции в присутствии воды в таких условиях, чтобы частично вода была в виде жидкости. При этом водорастворимые олефины растворяют в воде, нерастворимые олефины в присутствии эмульгаторов превращают в эмульсию, газообразные олефины вводят в смеси с CO и H<sub>2</sub>; катализатор растворяют или эмульгируют в воде. Р-цию проводят в скруббере при прямотоке или противотоке газов при 80—250° и 50—400 ат (150—300 ат). Присутствие воды облегчает отвод тепла за счет испарения воды. Воду берут в кол-ве >20% (50—200%) от веса олефинов. При восстановлении образовавшихся альдегидов или кетонов в спирты присутствие воды снижает побочные р-ции и облегчает разделение продуктов р-ции. Обычные катализаторы, которые в данном случае образуют металлоорганич. соединения, должны растворяться в олефинах или в р-рителях (парафины, эфир, тетрагидрофуран и т. п.). При применении способа орошения наряду с твердым катализатором (напр., на носителе) можно применять катализатор, растворенный в олефине или в воде.

**9466 П.** Способ каталитического присоединения водяного газа к олефину. Фрицше (Verfahren zur katalytischen Anlagerung von Wassergas an Olefine. Fritzsche Helmut) [Chemische Verwertungsges. Oberhausen m. b. H.]. Пат. ФРГ 888097, 31.08.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 27, 6388 (нем.)]

Оксисинтез проходит особенно гладко и отделение катализатора является простым, когда катализатор растворяют в в-ве, которое практически нерастворимо в вводимом в р-цию олефине или смеси олефина с парафином. Для приготовления р-ра катализатора суспендируют, напр., Co—Th—Mg-кислельгуровый катализатор в углеводородной фракции с т. кип. 200—320°, смешивают суспензию с водой и обрабатывают водяным газом при повышенных т-ре и давлении. Можно также металлы, окислы или соли, образующие карбонилы, в смеси с эквивалентным кол-вом жирной к-ты и водой обрабатывать водяным газом. Особенно удобно применять Co-минералы в восстановленном или невосстановленном состоянии, смешивать их с жирной к-той, углеводородом или их смесью и обрабатывать, как указано выше. Особенно высокую конц-ию Co достигают, если вода содержит щел. в-ва, напр. мыло. Дополнительное преимущество состоит в том, что низкомолекулярные продукты р-ции (особенно соединения, содержащие 3 или 4 атома C) при этом переходят в водн. фазу.

**9467 П.** Способ получения кислородосодержащих органических соединений. Хэйбер, Хаген (Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen. Häuber Hans, Hagen Werner) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 891842, 1.10.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 26, 6132 (нем.)]

Кислородосодержащие органич. в-ва получают из газообразных при нормальных условиях олефинов и синтез-газа (CO + H<sub>2</sub>) при 100—300 ат и т-ре 110—180° в присутствии газообразных Co-соединений. Способ отличается тем, что олефины сначала смешивают с синтез-газом, содержащим катализатор, при т-ре ниже т-ры р-ции (60—100°), а затем доводят до т-ры р-ции. Получают более чистые продукты с более высоким выходом.

**9468 П.** Производство уксусной кислоты. Грумбридж (Manufacture of acetic acid. Groombridge Walter H.) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 519831, 20.12.55

CH<sub>3</sub>COOH получают нагреванием CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub> в присутствии Fe, Ni, Co и свободного галлоида (напр., Ni и J<sub>2</sub>) или смеси, образующей в условиях р-ции один из названных металлов и свободный галлоид. Напр., нагревают CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub> при 300—400° в присутствии NiJ<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O или Ni-карбонила, J<sub>2</sub>, CO и воды.

В. Красева

**9469 П.** Способ производства монохлоруксусной кислоты. Икер (Verfahren zur Herstellung von Monochloressigsäure. Eaker Charles M.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. ФРГ 936443, 15.12.55

Способ произ-ва ClCH<sub>2</sub>COOH, почти не содержащей примесей, состоит в хлорировании 5—10%-ным избытком Cl<sub>2</sub> смеси 15—75% лед. CH<sub>3</sub>COOH и 85—25% (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O при 70—110° (в начале р-ции поддерживают т-пу 95—110°). Побочно образующиеся ClCH<sub>2</sub>COCl и (ClCH<sub>2</sub>CO)<sub>2</sub>O гидролизуют в ClCH<sub>2</sub>COOH добавлением 1—3 вес. % воды. Продукт после удаления HCl имеет т. пл. ≥59°. Хлорирование смесей с иными соотношениями лед. CH<sub>3</sub>COOH и (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O дает продукт с т. пл. <59°, загрязненный полихлоруксусными к-тами. В смесь 370 г лед. CH<sub>3</sub>COOH и 200 г (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O пропускают при 70—110° и перемешивании Cl<sub>2</sub> в 10%-ном избытке со скоростью 40 г/час. По окончании р-ции смесь охлаждают, добавляя 1,5 вес. % воды, перемешивают при 100° до удаления HCl. Т-ра плавления продукта 61,2°; выход 92%. Приведены другие примеры с иными соотношениями CH<sub>3</sub>COOH и (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O.

И. Шалавина

**9470 П.** Фенилирование метакриловой кислоты. Уилк, Спилман (Phenylation of methacrylic acid. Wilk Immanuel J., Spielman Marvin A.) [Abbott Labs]. Канад. пат. 519125, 6.12.55

Алкиловый эфир метакриловой к-ты (I, к-та), алкильная группа которого содержит 1—3 атома C, вводят в р-цию с C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> в присутствии катализатора (AlCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub> или HF), в частности, AlCl<sub>3</sub>, который берут в кол-ве ≥1,25 моля на 1 моль эфира I. Р-цию проводят при т-ре ≥40%, α-Фенилизомаксиланую к-ту получают р-цией, напр., метилового эфира I с C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> в присутствии AlCl<sub>3</sub> в указанных условиях; полученный эфир гидролизуют.

В. Красева

**9471 П.** Ангидриды жирных кислот. Олсон, Хорр (Fatty acid anhydrides. Ohlson John L., Hoerr Charles W.) [Swift & Co.]. Пат. США 2730530, 10.01.56

Ангидриды жирных к-т получают, пропуская жирные к-ты, имеющие по крайней мере 3 атома C, дикарбоновые к-ты, метиловые или этиловые эфиры этих к-т, а также смесей их (критич. т-ра исходных в-в >150°) над «активированной» Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при т-рах ниже 300° (между 150° и критич. т-рой используемого реагента; выше 300° начинается образование значительных кол-в кетона) и при давлении, достаточном для удержания реагентов в жидкой фазе (для к-т с числом атомов C ≥12 процесс проводят при атмосферном давлении). Используют к-ты: пропионовую, масляную, валериановую, каприновую, каприловую (I), капроновую, лауриновую (II), миристиновую, пальмитоновую, стеариновую (III), арахиновую, бегеновую, малоновую, янтарную, глутаровую, адипиновую, нимеидиновую, субериновую, азелаиновую и себадиновую (IV). Процесс можно проводить периодически (в автоклаве) или непрерывно. Непрерывный процесс проводят следующим образом: жидкую к-ту вводят сверху, в нагретую до 150—300° колонну, наполненную таблетированной или гранулированной Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, с такой скоростью, чтобы каждая данная порция к-ты находилась в контакте с избытком катализатора; полученный ангидрид удаляется из основания колонны, выходы 60—80%; нагрев колонны лучше всего производить с помощью



электричества. Метод приготовления гранулированной «активированной»  $Al_2O_3$ : при подкислении водн. р-ра  $Na_2AlO_3$  получают тригидрат окиси алюминия, который нагревают несколько часов при  $500^\circ$ , образующийся моногидрат формируют в гранулы с диам. 3–6 мм и нагревают 1–2 часа при  $600$ – $700^\circ$ . Такой катализатор легко регенерируется и очень устойчив (потери 0,05%). При пониженной т-ре в колонне или при увеличенной скорости пропускания исходных в-в, катализатор начинает гидратироваться; для дегидратации его нагревают 2–4 час. при  $350^\circ$ . 75 г IV пропускают над 95,6 г таблетированной  $Al_2O_3$  при  $240$ – $260^\circ$  в течение 3 час., выход ангидрида 57%. 25 г метилового эфира III (V) пропускают над 25 г  $Al_2O_3$  при  $260$ – $270^\circ$  в течение 5,75 час., выход ангидрида 60%. Смесь 25 г V и 25 г метилового эфира II пропускают над 100 г  $Al_2O_3$  при  $270^\circ$  в течение 5,5 час., выход ангидрида 98%. Смесь 50 г III и 50 г V пропускают над 100 г  $Al_2O_3$  при  $470^\circ$  в течение 4 час., выход ангидрида 36%. 150 г I пропускают над 150 г  $Al_2O_3$  при  $270$ – $275^\circ$  в течение 4 час., выход ангидрида хороший. 25 г метилового эфира II и 50 г  $Al_2O_3$  нагревают при  $275^\circ$  в течение 4,5 час. в автоклаве, выход ангидрида 21,4%. 50 г смеси гидрированных к-т из жира морских животных пропускают над 65 г  $Al_2O_3$  при  $265^\circ$  в течение 4,5 час., выход ангидридов 71,5%. 908 г II медленно пропускают через колонну, содержащую 4 кг  $Al_2O_3$  при  $290^\circ$ , выход ангидрида 49%. 908 г II пропускают через колонну, содержащую 4 кг  $Al_2O_3$  при  $290^\circ$  в течение 2 час., выход ангидрида 70%. 300 г III пропускают над 350 г  $Al_2O_3$  при  $270^\circ$  в течение 2 час., выход ангидрида 50%; при времени контакта 4 час. выход 70%. 300 г III пропускают над 600 г  $Al_2O_3$  при  $270^\circ$  в течение 2 час., выход ангидрида 69%. 200 г III пропускают над 400 г  $Al_2O_3$  при  $160^\circ$  в течение 9 час., выход ангидрида 74%. Выход ангидрида из III изменяется в зависимости от т-ры р-ции и времени контакта следующим образом (перечислены: т-ра в  $^\circ C$ , время контакта в час., выход ангидрида в %): 145, 15, 0; 160, 2, 5; 160, 9, 74; 190, 4, 37; 190, 8, 50; 200, 2, 19; 200, 5, 60; 250, 5, 75; 270, 2, 50; 270, 4, 70; 290, 1, 34; 290, 2, 60. Г. Швехгеймер

**9472 П. Способ получения моноэфиров дикарбоновых кислот.** Дирихс, Браун (Verfahren zur Herstellung von Monoestern von Dicarbonsäuren. Die-ricisch Helmut, Braun Ernst) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik (I. G. Farbenindustrie A.-G. «In Auflösung»)]. Пат. ФРГ 881646, 2.07.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 27, 6389 (нем.)]

Моноэфиры дикарбоновых к-т получают нагреванием при  $100$ – $250^\circ$  (лучше  $200^\circ$ ) соответствующих дикаринов со свободной дикарбоновой к-той в присутствии твердой, не растворимой в реакционной смеси минер. или органич. к-ты. 348 г.  $H_2COOC(CH_3)_2COONH_2$  нагревают 30 мин. при  $200^\circ$  с 730 г.  $HOOC(CH_3)_2COOH$  и 50 г. продукта кислотной конденсации фенола с  $CH_2O$  и  $Na_2SO_3$ , обработанного разб. HCl, отмытого до нейтр. р-ции и затем высушенного. Реакционную массу сливают, перегоняют в вакууме и получают 473 г.  $H_2COOC(CH_3)_2COOH$ , выход 73%, считая на  $H_2COOC(CH_3)_2COONH_2$ . Без применения указанного продукта р-ция длится 8 час. В. Красева

**9473 П. Пропениловые эфиры 2-галондкарбоновых кислот.** Страсберг (Propenyl esters of 2-halogenated carboxylic acids. Strassburg Robert W.) [Dominion Rubber Co.]. Канад. пат. 517801, 25.10.55

Способ получения 2-пропениловых эфиров алифатич. α-галондкарбоновых к-т (I, к-та) заключается в нагревании смеси алкильного эфира Ic 2-пропениловым спиртом (II) ф-лы  $HOCH_2C(R)=CH_2$ , где R — H, Cl или низший алкил, в присутствии металл. Zn как катализатора. Насыщ. алифатич. спирт (III), соответствующий

алкильному остатку в применяемом алкильном эфире I, должен иметь более низкую т-ру кипения, чем II. Образующийся III отгоняют по мере его образования, пары фракционируют. Головную фракцию, содержащую в основном III, отделяют; более высококипящие в-ва возвращают в зону р-ции. После того, как выделение III прекратится, избыток 2-пропенилового спирта отгоняют под вакуумом, а затем перегоняют в вакууме 2-пропениловый эфир I. Р-цию и перегонку проводят в присутствии в-ва, являющегося ингибитором полимеризации ненасыщ. соединений. В. Красева

**9474 П. Способ получения эфиров акриловой кислоты из акрилонитрила.** Франке, Бюрен, Вейсбах (Verfahren zur Herstellung von Acrylsäureestern aus Acrylnitril. Franke Walter, Büeren Hans, Weißbach Karl) [Chemische Werke Hüls G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 883600, 20.07.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 22, 5177–5178 (нем.)]

Эфиры акриловой к-ты получают р-цией молярных кол-в акрилонитрила и воды в присутствии к-ты и ингибитора полимеризации при  $80$ – $120^\circ$  с последующей этерификацией образовавшейся соли амида гидракриловой к-ты одноатомным спиртом, для чего р-р указанной соли подают в головную часть нагретой дистилляционной колонны, через которую снизу подают избыточное кол-во паров спирта. Получены метиловый, этиловый и изобутиловый эфиры акриловой к-ты; выход 85–90%. В. Красева

**9475 П. Гидролиз алкильных эфиров жирных кислот.** Гобел (Processing alkyl esters of fatty acids. Goebel Charles G.) [Emery Inds., Inc.]. Пат. США 2714603, 2.08.55

Способ гидролиза сложных эфиров летучих одноатомных спиртов и высших жирных к-т, имеющих цепь с 12–22 атомами C, состоит в кипячении сложного эфира с водой, содержащей реактив Твитчела и кислый реагент, при непрерывной отгонке воды и образующегося в результате гидролиза спирта. Кипячение при непрерывном пополнении воды производят до тех пор, пока не будет достигнута желаемая степень гидролиза. В. Красева

**9476 П. Способ получения алюминиевых мыл высших жирных кислот.** Готшалль, Фельде (Verfahren zur Herstellung von Aluminiumseifen hochmolekularer Fettsäuren. Gottschall Wilhelm, Velde Hermann) [Ruhchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 890045, 17.09.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 31, 7316 (нем.)]

Al-мыла высших жирных к-т получают нагреванием высших жирных к-т (I) с безводн. Al-галогенидом, напр.  $AlCl_3$ , при  $80$ – $100^\circ$  в присутствии органич. р-рителя, в котором растворимы I и Al-галогениды, напр.  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ ,  $C_6H_6$ , бензин, продукты каталитич. гидрирования CO, особенно синтетич. гептановая фракция. После прекращения выделения галогеноводорода р-ритель отгоняют. В качестве исходных в-в особенно пригодны I, полученные окислением высококипящих парафинов (приготовлены каталитич. гидрированием CO) бихроматом щел. металла или нитрозными газами и нитрозилсерной к-той. Продукты могут применяться для приготовления смазок, придания водонепроницаемости тканям, загустки масел, матирующих средств для лаков, для придания твердости свечам. В. Красева

**9477 П. Усовершенствование способа получения производных пропанолдимиана** (Perfectionnements apportés aux procédés de préparation synthétique d'un dérivé de la propanol-d'amine) [Soc. Marocaine de Produits Chimiques et Agricoles S. O. M. A. C. I. A.]. Франц. пат. 1044195, 16.11.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 26, 6136 (франц.)]

Кристаллический N-бензиламин растворит в  $\alpha$ -эпихлоргидрине при 35–40°; реакционную массу оставляют на 8 дней в закрытом сосуде (при 37°, в темноте). Образовавшийся вязкий продукт ф-лы  $(C_6H_5CH_2)_2(NCH_2CH(OH)CH_2Cl)$  смешивают с 25%-ным р-ром 2 молей диметиламина в  $C_6H_6$ . Смесь нагревают (лучше в автоклаве) 6 час. при 110–115°; продукт р-ции фильтруют и концентрируют в вакууме. Получают соломенно-желтую пастообразную массу, которая кристаллизуется при быстром охлаждении до –40°. Выход полученного 1-(N-фенил-N-бензиламино)-3-(N,N'-диметиламино)-пропанола-2 с т. пл. 70° составляет 72–73%. Это соединение можно обычным путем превратить в хлоргидрат, олеат или сукцинат. В. Красева

**9478 II.** Усовершенствование способа очистки диметилацетамида (Perfectionnements à un procédé de purification de la diméthylacétamide) [Monsanto Chemical Co]. Франц. пат. 1049610, 30.12.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 36, 8506 (нем.)]

Для очистки диметилацетамида (I) от небольших кол-в диметиламина продукт перегоняют (напр., при 166°) и пары конденсируют при т-ре >90°, но <166°, отделяют пары диметиламина, и I охлаждают. I используют как р-ритель для смол. В. Красева

**9479 II.** Способ получения диэтилацетала аминоацетальдегида (Fremgangsmåde til fremstilling af aminoacetaldehyds diaethylacetal) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Дат. пат. 79708, 15.08.55

$H_2NCH_2CH(OC_2H_5)_2$  (I) получают, вводя этилвиниловый эфир в р-цию с NOCl и обрабатывая полученный продукт спирт. р-ром  $NH_3$  с последующим восстановлением образующегося диэтилацетала нитрозоацетальдегида. В течение 30 мин. вводят 65,5 г NOCl в р-р 72 г винилэтилового эфира в 250 г безводн. эфира при т-ре –20°. К полученному р-ру прибавляют 760 мл 1,5 н. р-ра  $NH_3$  в спирте. Образующийся р-р 0,77 моля  $ONCH_2CH(OC_2H_5)_2$  отделяют от  $NH_4Cl$  и гидрируют при 70–100 ат в присутствии скелетного Ni. Выход I 31 г. I может применяться в качестве полупродукта, в частности в синтезе аминотиазола и хлорамфеникола. Б. Фабричный

**9480 II.** Способ получения лактамов. Фишер, Оберраух (Verfahren zur Herstellung von Lactamen. Fischer Kurt, Oberrauch Hans) [Anorgana G. m. b. H.]. Пат. ГДР 935544, 24.11.55

Способ получения лактамов общей ф-лы  $NH(CH_2)_nCO$ , где  $3 \leq n \leq 9$  (при  $n > 9$  результаты р-ции не всегда удовлетворительны), состоит в том, что лактоны

$O(CH_2)_nCO$  нагревают в автоклаве при 200–350° (лучше 250–300°) с избытком конц. воды.  $NH_3$ . Продукт извлекают р-рителем и перегоняют в вакууме. Вместо лактона можно брать его низшие полимеры или же смесь  $\omega$ -оксикислоты с ее лактоном, полученную гидролизом  $\omega$ -хлораза. к-ты эквимолекулярным кол-вом щелочи. Предполагаемый механизм р-ции состоит в том, что  $NH_3$  сдвигает равновесие между лактоном и  $\omega$ -оксикислотой, переводя последнюю в лактам. 100 в. ч. 8-валеролактона с 892 вес. ч. воды. конц.  $NH_3$  выдерживают 18 час. при 290° в автоклаве объемом 3,6 л (давл. 145 ат). Смесь охлаждают, продукт извлекают дихлорэтаном. Перегонкой в вакууме получают  $\alpha$ -пиперидон, выход 81%. В тех же условиях из 172 вес. ч.  $\gamma$ -бутиролактона получают 142,5 вес. ч.  $\alpha$ -пирролидона с т. кип. 129–130°/15 мм. И. Шалавина

**9481 II.** Очистка лактамов (Purification of lactams) [Stamicarbon N. V.]. Австрал. пат. 165510, 20.10.55

Лактам экстрагируют водой из р-ра неочищ. лактама в органич. р-рителе, не смешивающимся или мало

смешивающимся с водой, и водн. экстракт обрабатывают органич. р-рителем, не смешивающимся с водой. В. Шведов

**9482 II.** Способ получения галоидметильных производных мочевины и аминов. Уолтман, Вулф (Halomethyl compounds of ureas and other amine derivatives and processes for making same. Waltemann Ernst, Wolf Edgar) [Heberlein Patent Corp.]. Канад. пат. 510358, 22.02.55

Соединения общей ф-лы  $RYNHCH_2Z$  и четвертичные аммониевые соединения общей ф-лы  $RYNHCH_2NX$  (где R — алифатич. или нафтенный радикал, имеющий по крайней мере 10 атомов C; Y — CONHCO, CONH, C(=NH), NHCO, CONHCS, OCO, OCONHCO, CONHO или OCONHCS; NX — третичный амин; Z — галоид) получают при р-ции  $CH_2O$  галоидных к-т и в-в общей ф-лы  $RYNH_2$  (где R и Y те же, что указаны выше). Г. Швехгеймер

**9483 II.** Способ получения солей гуанидина из дициандиамида и солей аммония. Вендландт, Нейбнер, Дёлеман (Verfahren zur Herstellung von Guanidinsalzen aus Dicyandiamid und Ammonsalzen. Wendlandt Rudolf, Neuberger Rolf, Doeblemann Ernst). Пат. ФРГ 938843, 9.02.56

При взаимодействии дициандиамида (I) с  $(NH_4)_2CO_3$  в присутствии избытка  $NH_3$  в органич. р-рителе (лучше в воде) при 90–130° (лучше 120°) с хорошим выходом образуется карбонат гуанидина (II); при применении  $(NH_4)_2SO_4$  вместо  $(NH_4)_2CO_3$  образуется сульфат гуанидина (III). Можно также применять  $NH_4HCO_3$  и  $NH_4$  или газообразные  $NH_3$  и  $CO_2$ , лучшие соотношения  $NH_3 : CO_2$  3 : 1–5 : 1. Кол-во  $(NH_4)_2CO_3$  (или  $CO_2$ ) должны быть на 20–40% больше теоретического. Время р-ции зависит от т-ры и при 120° равно 4–5 час. Вместо воды в качестве р-рителя можно использовать  $C_2H_5OH$ ,  $C_6H_5CH_2OH$ ,  $H_2NCH_2CH_2OH$ , их преимущество состоит в том, что они не оказывают никакого гидролизующего действия. Р-цию можно также проводить и без р-рителей, однако, в этом случае она протекает гораздо энергичнее и ее трудно регулировать. Другие соли гуанидина получают, обрабатывая II, подходящей к-той. В смесь 200 г I, 240 г  $(NH_4)_2CO_3$  и 900 мл конц. воды.  $NH_3$  нагревают до 2 атм, нагревают при 120° 4–5 час., упаривают в вакууме, получают II (чистота 95%), выход 70%. В смесь 2,5 кг I, 4 кг  $(NH_4)_2CO_3$  и 9 л воды нагревают  $NH_3$  до 1,5 атм, нагревают 3 час. при 120° (давл. 27 атм), фильтруют, упаривают в вакууме, получают II (чистота 94%), выход 65%. В р-р 2,5 кг I в 10 л воды вводят при охлаждении 3 кг  $NH_3$  и 1,8 кг  $CO_2$ , нагревают 4 часа при 125°, обрабатывают как обычно, получают II (чистота 96%), выход 65%. Смесь 300 г I, 480 г  $(NH_4)_2SO_4$  и 2 л 25%-ного воды.  $NH_3$  нагревают 6 час. при 125°, упаривают в вакууме, получают III (чистота 90%), выход 69%.

Г. Швехгеймер

**9484 II.** Каталитический способ получения синильной кислоты и водорода из аммиака и углеводов. Вендландт (Verfahren zur katalytischen Herstellung von Blausäure und Wasserstoff aus Ammoniak-Kohlenwasserstoff-Gemischen. Wendlandt Rudolf) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 919769, 4.11.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 29, 6850 (нем.)]

Газовые смеси, содержащие  $NH_3$  и  $CH_4$ , пропускают при 950–1350° через катализаторы, содержащие кроме Pt немного Ru и других элементов группы Pt (катализаторы могут содержать только Ru). Содержание Ru в катализаторе должно быть  $\geq 5\%$  от активных в-в. Контакты, омываемые газовой смесью, готовят из катализирующего металла в виде трубок, фольги и т. п. и нагревают до т-ры р-ции. При этом на 1 моль  $CH_4$

применяют 1—1.2 моля  $\text{NH}_3$ , к свежему газу прибавляют столько  $\text{O}_2$ , чтобы на 1 моль  $\text{HCN}$  оставалось  $\geq 1$  моля  $\text{H}_2$ . В. Красева

9485 П. Способ производства синильной кислоты. Опп (Verfahren zur Herstellung von Blausäure. Opp Karl) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 936389, 15.12.55

Способ произ-ва  $\text{HCN}$  (I) с высоким выходом из циануровой к-ты состоит в том, что последнюю возгоняют и сублимат (лучше разб.  $\text{N}_2$ ) восстанавливают при  $\sim 700^\circ$  в токе  $\text{CO}$  или  $\text{H}_2$  или же древесным углем. I выделяют охлаждением, абсорбцией или превращением в цианид. Отработанные газы по удалении продуктов окисления могут быть вновь возвращены в систему. Из технич. циануровой к-ты возгонкой и восстановлением сублимата в токе  $\text{CO}$  при  $700^\circ$  получают I с выходом 95%; из химически чистого исходного в тех же условиях получают I с выходом 99%. И. Шалавина

9486 П. Производство нитрилов. Дентон (Production of nitriles. Denton William J.) [Socony-Vacuum Oil Co., Inc.]. Канад. пат. 500388, 2.03.54

Органические нитрилы (I) получают контактированием органич. в-ва (II) с  $\text{NH}_3$  в газовой фазе при повышенной т-ре в присутствии катализатора. II до контактирования нагревают либо вместе с  $\text{NH}_3$  до  $455^\circ$  и контактируют при  $510\text{--}580^\circ$ , либо отдельно нагревают  $\text{NH}_3$  до  $566^\circ$  ( $455^\circ$ ), смешивают с II, нагретым так, чтобы т-ра смеси  $\text{NH}_3$  и II достигла  $510\text{--}580^\circ$  ( $525\text{--}550^\circ$ ) и контактируют смесь при этой т-ре. Время контакта должно обеспечить оптимальный выход I и свести к минимуму разложение  $\text{NH}_3$ . В. Шведов

9487 П. Способ получения нитрилов жирноароматических кислот. Денгель (Verfahren zur Herstellung von Nitrilen fettaromatischer Kohlenwasserstoffe. Dengel Ferdinand) [Knoll A.-G.]. Пат. ФРГ 903931, 11.02.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 22, 5177 (нем.)]

Нитрилы жирноароматич. к-т получают р-цией галогидрированных в боковой цепи жирноароматич. углеводородов с цианидом щел. металла в присутствии растворимого бромида щел. металла. В. Красева

9488 П. Способ получения нитрила малоновой кислоты. Диксон (Preparation of malononitriles. Dixon James K.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 512866, 17.05.55

Нитрилы замещ. малоновых к-т получают нагреванием при т-ре  $\geq 600^\circ$  алифатич. нитрила с галогенидом цианом ( $\text{ClCN}$  или  $\text{BrCN}$ ), взятым в кол-ве менее стехиометрич. В частности, нитрил малоновой к-ты получают нагреванием  $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{ClCN}$  в паровой фазе при т-ре  $\geq 525^\circ$ . В. Красева

9489 П. Способ получения практически чистых ненасыщенных нитрилов. Хау, Бьюли (Verfahren zur Herstellung von praktisch reinen, ungesättigten Nitrilen. Howe Brian Keith, Bewley Thomas) [The Distillers Co. Ltd.]. Австрал. пат. 180257, 21.11.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 31, 7316 (нем.)]

Ненасыщенные нитрилы получают взаимодействием ненасщ. альдегидов с  $\text{NH}_3$  и  $\text{O}_2$  в газовой фазе при повышенной т-ре в присутствии катализаторов окисления. Из получающейся реакционной массы полностью выделяют не вошедший в р-цию альдегид и  $\text{HCN}$  и очищают нитрил перегонкой. Так из акролеина и  $\text{NH}_3$  образуется акрилонитрил. В. Красева

9490 П. Способ очистки динитрила адипиновой кислоты. Луцман, Тришман (Verfahren zur Reinigung von Adipinsäuredinitril. Lutzmann Hermann, Trieschmann Hans Georg) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ

920789, 29.11.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 20, 4697 (нем.)]

Динитрил адипиновой к-ты (I) очищают от небольших кол-в органически связанных  $\text{Cl}$  и  $\text{S}$ , обрабатывая I алкогोलом щел. или щел.-зем. металла, взятым, по крайней мере, в кол-ве, достаточном для связывания  $\text{Cl}$  и  $\text{S}$ , при т-ре до  $120^\circ$  ( $50\text{--}100^\circ$ ) с последующей промывкой I водой. Б. Фабричный

9491 П. Способ получения продуктов конденсации, обладающих свойствами сложных эфиров или амидов. Плёц (Verfahren zur Herstellung von ester-oder amidartigen Kondensationsprodukten. Plötz Ernst) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 911015, 10.05.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 13, 3033 (нем.)]

Способ заключается в том, что 0.5—2 моля высшей жирной к-ты или соответствующее кол-во ее функционального производного (ангидрида, эфира, галонд-ангидрида) вводят в р-цию при  $100\text{--}200^\circ$  с 1 моле триокснэкилдиалкилентриамина общей формулы  $\text{HORNHR}'\text{N}(\text{ORH})\text{R}'\text{NHOH}$  ( $\text{R}$  и  $\text{R}'$  — низшие алкилены). 235 ч. триокснэкилдиалкилентриамин смешивают с 280 ч. олеиновой к-ты и нагревают 2 часа при  $150\text{--}160^\circ$  и нормальном давлении, а затем 1 час при остаточном давл. 15—20 мм. Светло-коричневый продукт р-ции, имеющий кислотное число  $>10$ , смешивают с 50 ч. лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Образовавшаяся уксуснокислая соль имеет нейтр. р-цию и дает прозрачный р-р в воде. Продукты являются мягчителями и вспомогательными в-вами для текстильного произ-ва. В виде водорастворимых солей они могут применяться как средства для улучшения прилипания смол и битумов. В. Красева

9492 П. Производство  $\beta$ -метилмеркаптопропионового альдегида. Уил (Production of beta-methylmercaptopropionaldehyde. Weele John C. Vander) [The Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 512033, 19.04.55

Метод получения  $\beta$ -метилмеркаптопропионового альдегида непрерывным способом взаимодействием акролеина, содержащего каталитич. кол-ва органич. перекиси (напр., перекиси ацетила), в реакторе, в верхнюю часть которого вводят акролеин, а в нижнюю часть одновременно вводят приблизительно эквимолекулярное кол-во  $\text{CH}_3\text{SH}$ . Р-цию ведут при давлении не выше атмосферного и т-ре  $-5 + 30^\circ$  (лучше  $10\text{--}20^\circ$ ), причем непрерывно выводят прореагировавшую смесь снизу и фракционируют. Г. Швехгеймер

9493 П. Способ производства новых органических соединений, содержащих серу и азот. Шик, Ридль (Verfahren zur Herstellung neuer, Schwefel und Stickstoff enthaltender organischer Verbindungen. Schiekh Otto von, Riedl Hans Joachim) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 936629, 15.12.55

Способ произ-ва новых в-в, являющихся полупродуктами при синтезе инсектофунгицидов и ускорителей вулканизации каучука, общей ф-лы  $(\text{RCHONS})_2$  (I) (где  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{13}$ , циклогексил,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$  и их гомологи) возможного строения  $\text{RC}(=\text{NOH})\text{SSC}(=\text{NOH})\text{R}$  состоит в том, что р-р тиосульфата щел., щел.-зем. металлов или р-ры солей ациформ  $\text{RCH}_2\text{NO}_2$ , взятые в примерно эквивалентных кол-вах, вводят при перемешивании одновременно, или смешивая предварительно, в разб. р-р к-ты ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  или другой сильной органич. к-ты), причем среда все время должна оставаться кислой. Р-ция протекает, как правило, бурно, поэтому ее проводят при охлаждении, поддерживая т-ру  $\sim 20^\circ$  и ниже; в отдельных случаях р-цию ускоряют нагреванием. В некоторых случаях целесообразно применение органич. р-рителей или диспергирующих в-в. По окончании р-ции избыток к-ты нейтрализуют и I извлекают р-рителем. К р-ру 37.5 вес.



ч.  $C_2H_5NO_2$  в 235 вес. ч. 9%-ного NaOH прибавляют 248 вес. ч. кристаллич.  $Na_2S_2O_3$  в 150 вес. ч. воды. Смесь при  $\sim 20^\circ$  и сильном перемешивании вносит в 900 вес. ч. 2 н.  $H_2SO_4$ . Р-р нейтрализуют, извлекают эфиром. После отгонки эфира и кристаллизации из  $CH_3OH$  получают I ( $R = CH_3$ ) с т. пл.  $135^\circ$  (разл.). Аналогично получают I ( $R = C_6H_5$ ) с т. пл.  $136^\circ$  (разл.).

И. Шалавина

**9494 П.** Способ производства тионофосфатов. Марк-ли, Ларсон (Process for the production of thionophosphates. Markley Francis X., Larson Melvin L.) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2724719, 22.11.55

Трис-(2-хлорпропил)-тионофосфат получают р-цией окиси пропилена с  $PSCl_3$  в присутствии катализич. кол-в  $PCl_3$ . В. Красева

**9495 П.** Способ производства ненасыщенных эфиров алкилфосфиновых кислот. Ортнер, Граф (Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Alkylphosphonsäureestern. Orthner Ludwig, Graf Roderich) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormalig Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 936927, 22.12.55

Способ произ-ва в-в общей ф-лы  $RP(=O)(OR')(OR'')$  (I) ( $R$  — алкил, циклоалкил или аралкил,  $R'$  и  $R''$  — алкил, арил, алкенил, циклоалкил, циклоалкенил, аралкил или аралкенил) взаимодействием эквивалентных кол-в  $\beta, \gamma$ -ненасыщ. спиртов (алифатического, кротилового, метиллилового) и  $RP(=O)X_2$  (II), где  $X$  — галоген в этом случае получают I, где  $R' = R''$  или  $RP(=O)(OR')X$  (получаемым из II и соответствующего окисоединения). Можно применять избыток спирта. Иногда р-цию проводят в среде низкокипящего углеводорода, ацетона, эфира или другого в-ва, индифферентного к реагентам, в присутствии органич. основания ( $C_6H_5NH_2$ ,  $C_6H_5N(CH_3)_2$ ,  $C_5H_5N$ ) или гидроокисей щел. металлов, их карбонатов,  $NH_3$  или алкоголята исходного ненасыщ. спирта. Т-пу поддерживают от  $-20^\circ$  до  $20^\circ$  (обычно  $\sim 0^\circ$ ), снижение т-ры повышает выход. Образующийся хлоргидрат основания отфильтровывают или отмыывают водой. Продукт чаще всего очищают перегонкой. К 116 вес. ч.  $C_3H_5OH$  и 158 вес. ч.  $C_3H_5N$  добавляют при перемешивании в течение 4 час. при  $-5-0^\circ$  175 вес. ч. II ( $R = n-C_4H_9$ ); перемешивание продолжают длительное время при  $20^\circ$ , затем добавляют 100 вес. ч. воды, органич. слой отделяют, промывают дважды водой (по 50 вес. ч.), сумат  $K_2CO_3$  и перегоняют в вакууме. Получают 150 вес. ч. I, где  $R = C_4H_9$ ,  $R' = R'' = C_3H_5$ , т. кип.  $101-102^\circ/0,3$  мм. Аналогично получают I, где  $R = C_6H_{11}$ ,  $R' = R'' = C_3H_5$ , т. кип.  $133-134^\circ/0,3$  мм. Получены также I (перечисляются  $R, R', R''$ ):  $C_2H_5$ ,  $C_4H_9$ ,  $C_3H_5$ ;  $C_3H_7$ , циклогексил, кротил;  $C_4H_9$ ,  $C_6H_5CH_2$ ,  $C_3H_5$ ; циклогексил,  $C_3H_7$ ,  $C_3H_5$ ,  $C_7H_{15}$ ,  $C_3H_5$ ,  $C_3H_5$ . И. Шалавина

**9496 П.** Способ получения кремнийорганических соединений. Клазен (Verfahren zur Herstellung siliciumorganischer Verbindungen. Clasen Hermann) [Metall Ges. A.-G.]. Пат. ФРГ 941285, 5.04.56

Способ состоит в том, что кремний взаимодействует с газами, содержащими углеводороды так, что оба или один из компонентов находится в активном состоянии. Активация смеси может быть осуществлена с помощью дугового разряда. Исходным в-вом является аморфный Si или его сплавы и углеводороды, которые могут быть получены из  $H_2$  и содержащего углерод материала. Р-цию можно проводить под давлением, используя кремний в диспергированном состоянии, напр., по схеме флюид-процесса. Пылевидную смесь 500 кг тонкоизмельченного ферросилиция и 5 м<sup>3</sup> коксового газа, содержащего (в объемн. %)  $H_2$  40,  $CH_4$  20 и  $N_2$  21, продают между электродами с горячей дугой. Реакционная камера служит одновременно циклоном для

отделения пыли. Продукты р-ции попадают в холодильник, где отделяются от исходных в-в. После 8 час. работы установки было получено 1 кг смеси жидких алкилсиланов с содержанием  $\sim 30\%$  диметилсилана. Приведены технологич. схемы. А. Жданов

**9497 П.** Производство галонидных алкенилсиланов. Хатчер (Production of alkenylhalosilanes. Hatcher David B.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Канад. пат. 510893, 15.03.55

Метод получения галонидных алкенилсиланов пиролизом в паровой фазе при т-ре  $\geq 360^\circ$  силана общей ф-лы  $R(R_{2-n})SiCl_n$ , где  $R$  — одновалентный алифатич. моногалондзамещ. радикал, имеющий при атоме С, соседнем с галондзамещ., хотя бы один атом Н, причем галонд имеет мол. в. 20—100,  $R'$  — незамещ. насыщ. углеводородный остаток и  $n = 2-3$ , в частности  $RSiCl_3$ . Так из галондциклогексилтрихлорсилана получают циклогексенилтрихлорсилан. В. Шведов

**9498 П.** Способ получения эфиров кремниескислот. Райт (Method of preparing silicate esters. Wright James R.) [California Research Corp.]. Пат. США 2727054, 13.12.55

Триалкоксиланол, содержащий в каждой из алкоксильных групп 2—12 атомов С, вводят в р-цию с первичным амином, содержащим третичный алкил с 4—12 атомами С, в присутствии катализатора с основными свойствами. В. Красева

**9499 П.** Способ переработки азетропной смеси триметилхлорсилан-четырёххлористый кремний на гексаметилдисилоксан и тетраэтоксисилан или конденсированный этилсиликат. Вейт (Verfahren zur Aufarbeitung des azeotropen Gemischs Trimethylchlorosilan-Siliziumtetrachlorid auf Hexamethyldisiloxan und Tetraäthoxysilan (Kieselsäuretetraäthylester) bzw. kondensierte Äthylsilikate. Weist Martin). Пат. ГДР 10599, 15.10.55

При р-ции азетропной смеси триметилхлорсилан (I)- $SiCl_4$  со 100%-ным спиртом при низкой т-ре, предпочтительно в низкоккипящем р-ителе, образуются триметилэтоксисилан (II) и тетраэтоксисилан (III); II легко гидролизует до гексаметилдисилоксана (IV). Если р-цию проводить со спиртом, содержащим немного воды, вместо III (или наряду с ним) образуется конденсированный этилсиликат (V). К р-ру 1500 г азетропной смеси  $SiCl_4$ -I в 1500 г эфира при  $0^\circ$  и перемешивании прибавляют 1600 мл 100%-ного спирта, отгоняют часть, кипящую до  $85^\circ$ , остаток нейтрализуют алкоголитом по фенолфталеину и разгоняют, получают III, выход 83% (считая на  $SiCl_4$ ), т. кип.  $164-166^\circ$ , предгон выливают на лед, эфирный слой промывают водой до удаления к-ты, сумат и разгоняют, получают IV, выход 80% (считая на I), т. кип.  $99,5-100,5^\circ$ . IV является хорошим средством для обрыва цепей при получении термостойких силиконовых масел; III и V применяются в качестве пропитывающих средств для асбестовых тканей, добавок к лакам, а в последнее время для термостойких замазок и покрытий форм для точного литья. Г. Швехгеймер

**9500 П.** Способ получения алкилалюминийгидридов. Циглер, Геллерт, Нагель (Verfahren zur Herstellung von Alkylaluminiumhydriden. Ziegler Karl, Gellert Hans-Georg, Nagel Konrad). Пат. ФРГ 918928, 7.10.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 31, 7312 (нем.)]

Алкилалюминийгидриды общей ф-лы  $AlHX_2Y$ , где  $X$  — алкил;  $Y$  — алкил или H, а также их комплексные соединения с гидридами щел. металлов получают р-цией алкилалюминийдигалогенидов или диалкилалюминиймоногогалогенидов с гидридами щел. металлов. Суспензию 8,2 г LiH в 150 мл абс. эфира смешивают в атмосфере  $N_2$  с 120 г  $(H_3C)_2AlCl$  в 200 мл абс. эфира.

После отделения эфира и LiCl получают  $(H_3C)_2AlH$  с т. кип. 55–56°/0,001 мм, выход 60–70 г. Продукты являются восстановителями, особенно для олефинов.

**В. Красева**  
**9501 П.** Способ дехлорирования пиролизом октахлорциклопентена до гексахлорциклопентадиена. **Мод. Розенберг** (Procédé de déchloration pyrolytique de l'octachlorocyclopentène hexachlorocyclopentadiène. Maude Aylmer H., Rosenberg David S.) [Hooker Electrochemical Co.], Франц. пат. 4095962, 8.06.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 6, 1347 (франц.)]

Пары октахлорциклопентена контактируют при 400–550° с катализатором, состоящим из Ni, Co,  $NiCl_2$ ,  $CoCl_2$  или из смеси этих в-в.

**В. Красева**  
**9502 П.** Способ получения галонированных циклических оксосоединений. **Пестемер** (Verfahren zur Herstellung halogenhaltiger cyclischer Oxoverbindungen. P e s t e m e r M a x) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 936684, 22.12.55

Способ получения в-в строения  $O = \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{C} - \text{C(R)} = \end{array}$   
 $= \text{CH} - \text{C}(\text{CH}_3)(\text{X})\text{CH} = \text{CR}'$  или  $O = \text{C} - \text{C(R)} =$

$= \text{CH} - \text{C}(=\text{CHX})\text{CH} = \text{CR}'$ , где R и R' — алкилы, X — галоид, состоит в том, что на соответствующий 3,5-дихлор-4-окситолуол в  $\text{CCl}_4$ ,  $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$  или  $\text{CS}_2$  действуют галогеном при 0°–100° и одновременном облучении светом. Продукты р-ции выделяют разгонкой или перекристаллизацией. Полученные в-ва являются полупродуктами при произ-ве красителей, фармацевтич. препаратов, а некоторые — противостарителями. Через р-р 1 моля 3,5-ди-*мет*-бутил-4-окситолуола в 1 л  $\text{CCl}_4$  при 10° и облучении сильной лампой накалывания пропускают  $\text{Cl}_2$  до тех пор, пока отходящие газы не нейтрализуют 1 моль воды. NaOH (~1 часа). Р-р упаривают в вакууме, при охлаждении выпадает 1-метил-1-хлор-3,5-ди-*мет*-бутилциклогексанион-4, выход >80%, т. пл. 103° (диоксан или петр. эф.). В-во с Na в диоксане дает красный тетра-*мет*-бутилстильбенхион. Это, а также сходство спектров поглощения продукта и л-бензохинона, говорит за его хиноидную структуру.

**И. Шалавина**  
**9503 П.** Очистка сырого бензола. **Рейц, Фюнер** (Purification of crude benzene. Reitz Ortwin, Fuener Wilhelm von) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. США 2706209, 12.04.55 Сырой бензол очищают нагреванием при 180–450° в присутствии водородсодержащих газов под давл. 20–300 атм в присутствии катализатора, нечувствительного к действию серы. Осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , осажженный из р-ра солей Al, пептизируют, прокаливают остаток при т-ре >400° и к полученной  $\text{Al}_2\text{O}_3$  прибавляют соединения, типа оксидов и сульфидов металлов VI (1-я подгруппа) и VIII групп периодической системы.

**В. Шведов**  
**9504 П.** Производство полимеров *η*-кислота. **Холл** (Production of *p*-xylene polymers. Hall Luther A. R.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2719131, 27.09.55

Поли-*η*-кислоты получают пиролизом смеси *η*-кислота и  $\text{Cl}_2$  (конц-ия *η*-кислота в парах должна быть не менее конц-ии  $\text{Cl}_2$ ) с последующей конденсацией продуктов пиролиза.

**В. Красева**  
**9505 П.** Выделение трихлорбензола. **Мерритт** (Recovery of trichlorobenzene. Merritt Lucy) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2725408, 29.11.55

Смесь 1,2,3- и 1,2,4-трихлорбензолов нагревают для избирательного сульфирования с безводн.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Непросульфированный трихлорбензол, обогащенный 1,2,4-изомером, отделяют, остаток разбавляют водой до получения 75–90%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , разб. смесь нагре-

вают и пропускают через нее инертный газ для удаления десульфированных трихлорбензолов, которые конденсируют охлаждением.

**В. Красева**  
**9506 П.** Способ получения  $\omega, \omega'$ -дихлор-*η*-кислота и  $\omega, \omega'$ -дибром-*η*-кислота. **Лотц** (Verfahren zur Herstellung von *p*-Xylylendichlorid bzw. -dibromid. Lotz Rudolf) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Пат. ФРГ 937647, 12.01.56

Для получения указанных в-в  $\text{C}_6\text{H}_6$  вводят в р-цию при норм. или повышенном давлении с Zn-органич. соединением общей ф-лы  $[\text{CH}_2\text{XO}(\text{ZnX}_2)_n]\text{H}$  (I), где  $n = 0,25-0,5$ , X — Cl, или Br. I получается при пропускании HCl- или HBr-газа в суспензию формальдегида или параформальдегида и галогенида Zn в  $\text{CCl}_4$  или инертном р-рителе. Образующийся нижний, прозрачный слой содержит I, имеющие константы при X — Cl  $n^{\circ}D$  1,5040,  $d_{20}$  1,8868, рН р-ра 1–2, при X — Br  $n^{\circ}D$  1,545,  $d_{20}$  2,014 и рН 1–2. В суспензию 60 г параформальдегида и 68 г  $\text{ZnCl}_2$  в 150 г  $\text{CCl}_4$  пропускают при перемешивании и медленном повышении т-ры от 20 до 65° сильную струю сухого HCl. Отделяют нижний слой реакционной смеси, содержащий I. 128 г I вводят в р-цию с 20 г  $\text{C}_6\text{H}_6$  при слабом нагревании до 45–60°. Происходит бурная экзотермич. р-ция. Затем поддерживают т-ру 40–45° до полного образования  $\omega, \omega'$ -дихлор-*η*-кислота, который перекристаллизовывают из  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Выход 60%. 128 г I (X — Cl) вводят в р-цию с 20 г  $\text{C}_6\text{H}_6$  в присутствии  $\text{CCl}_4$  при перемешивании турбинной мешалкой, при т-ре ≤60°. Выпавший при охлаждении  $\omega, \omega'$ -дихлор-*η*-кислот перекристаллизовывают из  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Выход 55%.  $\text{CCl}_4$  можно возвращать в цикл. Кроме того часть  $\text{CCl}_4$  во время р-ции можно отделить и заменить свежим  $\text{CCl}_4$ . В суспензию 60 г параформальдегида и 115,5 г  $\text{ZnBr}_2$  в 300 г  $\text{CCl}_4$  при 20–50° при перемешивании пропускают сильную струю сухого HBr-газа, отделяют нижний слой, содержащий I (X — Br). 172,5 г этого в-ва вводят в р-цию с 20 г  $\text{C}_6\text{H}_6$  при 45–50°, после начала экзотермич. р-ции охлаждают. Р-цию продолжают 5 час.,  $\omega, \omega'$ -дибром-*η*-кислот перекристаллизовывают из  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Выход 60%, т. пл. 138°. **В. Красева**

**9507 П.** Способ получения  $\alpha, \beta$ -диоксипропиофенона и ацетилбензоила. **Лангенбек, Крюгер** (Verfahren zur Herstellung von  $\alpha, \beta$ -Dioxy-propiophenon und Acetyl-benzoyl. Langenbeck Wolfgang, Krüger Karl Heinz). Пат. ГДР 10621, 5.10.55

Бензоилкарбинол (I) обрабатывают  $\text{CH}_2\text{O}$  в присутствии окислов, гидроокисей или солей металлов I, II или IV групп периодической системы элементов. Полученный  $\alpha, \beta$ -диоксипропиофенон (II) нагреванием в вакууме, обработкой водяным паром или отщепляющими воду в-вами превращают в ацетилбензоил (III). 54,4 г I растворяют в 150 мл 60%-ного  $\text{CH}_3\text{OH}$ . После добавления 24 мл 50%-ного р-ра  $\text{CH}_2\text{O}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 2 г PbO смесь нагревают при 85° в отсутствие воздуха. Через 3–6 мин. прибавляют небольшой избыток одномолекулярного р-ра  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . После нейтр-ции р-ра и упаривания в вакууме сироп обрабатывают метилалем. При постепенном испарении р-ра кристаллизуется почти чистый II. Выход перекристаллизованного II 71%, т. пл. 80–81°. 1 моль кипятят 1–2 часа с 1–5 молями  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ . При выливании продукта р-ции в воду III выпадает в виде желто-зеленого масла. Приведены примеры получения III действием на II водяного пара или нагреванием II в вакууме. III применяют в качестве исходного в-ва при синтезе эфедрина.

**В. Красева**  
**9508 П.** Способ получения диваниллы. **Перл** (Bivanillyl and method of making same. Pearl

Irwin A.) [Sulphite Products Corp.]. Пат. США 2724727, 22.11.55

Диваниллы получают восстановлением ваниллыла Zn в присутствии HCl-к-ты. В. Красева

9509 П. Способ получения фталевой кислоты из фтальдегидокислоты. Гриль, Гельтнер (Verfahren zur Herstellung von Phthalsäure aus Phthalaldehydsäure, Griehl Wolfgang, Göltner Wolfgang). Пат. ГДР 10918, 6.12.55

Фталевую к-ту (I) или ее ангидрид получают, окисляя фтальдегидокислоту (II) (напр., полученную омылением пентахлор-о-ксилола)  $O_2$  или газами, содержащими  $O_2$ , в присутствии катализаторов окисления или без них, в жидкой фазе в присутствии HBr, причем не образуется нежелательных побочных продуктов. Через 50 г неочищ. I, полученной омылением о-пентахлор-о-ксилола, пропускают 3 часа при  $240^\circ O_2$  в виде мелких пузырьков со скоростью 0,24 л/мин. Одновременно через реакционную массу пропускают 4—5 г HBr-газа. После охлаждения массу, состоящую в основном из фталевого ангидрида, для освобождения от смол растворяют в воде. Из фильтрата выделяют 47 г чистой I, выход 85% (теор.). Через смесь 30 г неочищ. II, 0,15 г Со-ацетата и 0,15 г Mn-ацетата пропускают 1,5 часа при  $240^\circ O_2$  со скоростью 0,24 л/мин, одновременно продувая 3 г HBr-газа. После переработки получают 30 г I, выход 90%. В. Красева

9510 П. Способ окисления органических соединений (Procédé d'oxydation de composés organiques) [California Research Corp.]. Франц. пат. 1095901, 7.06.55 [Chimie et Industrie, 1956, 75, № 5, 971 (франц.)]

В зону р-ции вводят органич. в-во, содержащее  $\geq 1$  связь C—H, соль  $H_2SO_4$ , сернистое соединение, растворимое в воде, в котором валентность S  $< 6$ , и воду. Нагревают смесь при  $205—370^\circ$ . Способ применим для произ-ва фталевых к-т из ксилолов. В. Красева

9511 П. Соли ароматических оксикислот (Aromatic hydroxy carboxylates) [Shell Refining and Marketing Co., Ltd]. Австрал. пат. 165492, 20.10.55

Смесь, полученную непрерывной адсорбцией  $CO_2$  при повышенном давлении безводн. р-ром или суспензией фенолата щел. металла (I) в нейтр. или основной органич. жидкости (углеводороды, кетоны, эфиры, амины или гетероцикл. соединения), непрерывно пропускают через аппарат, в котором поддерживают условия р-ции карбоксилирования. Время прохождения смеси через аппарат должно быть достаточно для получения из I и  $CO_2$  соли щел. металла ароматич. оксикислоты. В. Шведов

9512 П. Производство амидов замещенных  $\alpha$ -аминосалициловых кислот. Голдберг, Уокер (Production of para-amino hydroxybenzamides. Goldberg Alan A., Warker Harold A.) [Ward Blenkinsop & Co.]. Канад. пат. 519555, 13.12.55

Амиды замещ.  $\alpha$ -аминосалициловой к-ты общей ф-лы  $n-H_2NC_6H_3(OR')CONHR$  (R — пяти- или шестичленный гетероцикл. остаток, содержащий атомы C и N или C, N и S, но не более двух атомов N, причем атом C в положении 2 должен быть соединен непосредственно с атомом N амидной группы; R' — H, атом щел. металла или ацилоксигруппа) получают восстановлением 4-нитросалициламидов общей ф-лы  $n-O_2NC_6H_3(OR')CONHR$  в присутствии катализатора гидрирования, в частности, скелетного Ni-катализатора. В. Красева

9513 П. Способ получения  $\alpha$ -нитрофениловых эфиров. Хорнер, Хьюбнетт (Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ -Nitrophenyläthern. Horner Leopold, Hübenett Fritz) [Farbwerke Hoechst Akt. Ges. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 912931, 3.06.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 27, 6392 (нем.)]

В р-рителе, инертном к  $NO_2$ , напр.  $CCl_4$ , растворяют ароматич. эфир общей ф-лы  $C_6H_5OR$ , где R — алкил или арил, и вводят в р-цию с газообразной или жидкой  $NO_2$ , 8,6 г анизола растворяют в 80 мл  $CCl_4$ , охлаждают до  $-15^\circ$  и смешивают с 22 г жидкой  $NO_2$ . Коричневый реакционный р-р через 12 час. окрашивается в темно-красный цвет, при этом выпадает тяжелое масло.  $CCl_4$  и избыточную  $NO_2$  отгоняют, остаток растворяют в эфире и для удаления диазониевых солей встряхивают с разб.  $H_2SO_4$ . Эфирный р-р для удаления небольших кол-в 2,4-динитрофенола промывают р-ром NaOH. После отгонки эфира остаток перегоняют с водяным паром. Получают 6,8 г (55%)  $\alpha$ -нитроанизола, т. пл.  $53—54^\circ$ . Аналогично получают  $\alpha$ -нитрофенилизопропиловый эфир, т. кип.  $157—158^\circ/15$  мм;  $\alpha$ -нитро- $\alpha$ -крезилметилловый эфир, т. пл.  $53^\circ$ ;  $\alpha$ -нитро- $\alpha$ -крезилметилловый эфир, т. пл.  $63^\circ$ . В. Красева

9514 П. Дикетамин. Плати, Уэннер (Diketamines. Plati John T., Wenner Wilhelm) [Hoffmann-La Roche Ltd]. Канад. пат. 517599, 18.10.55

Соли N-ди-(3-бензоилэтил)-низших алкиламинов получают р-цией 1 моля галоидгидрата низшего моноалкиламина, напр.  $C_2H_5NH_2$  или  $n-C_4H_9NH_2$ , с  $\geq 2$  молями  $CH_2O$  и  $\geq 2$  молями ацетофенона (ацетофенон применяют в избытке 50—100% от стехиометрич. необходимого кол-ва). В. Красева

9515 П. Способ получения  $\alpha$ -арилсульфонилбензальдегидов. Арнольд, Фогельзанг (Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ -arylsulfonylbenzaldehyden. Arnold Herbert, Vogelsang Dietrich) [Asta-Werke A.-G. Chemische Fabrik]. Пат. ФРГ 939325, 23.02.56

Окислением замещ. дифенилсульфонов, имеющих среди заместителей по крайней мере одну мерильную группу, хромовой к-той в  $CH_3COOH$  получают дифенилсульфонкарбонные к-ты, которые при действии  $SOCl_2$  или  $PCl_5$  превращают в соответствующие хлорангидриды, восстановление которых по методу Роземунда (с 5%-ным Pd/ $BaSO_4$ -катализатором) приводит к  $\alpha$ -арилсульфонилбензальдегидам. Дальнейшего восстановления —CHO-группы не происходит, — $SO_2$ —группа также не затрагивается. К р-ру 80 г  $C_6H_5SO_2C_6H_4CH_2Cl$  в 600 мл теплой  $CH_3COOH$  постепенно добавляют р-р 128 г  $CrO_3$  в 800 мл  $CH_3COOH$  при слабом кипении р-ра, кипятят 2 час., охлаждают, осадок суспендируют в 500 мл воды и добавляют 2 н. NaOH до щел. р-ции, кипятят короткое время, отфильтровывают  $Cr(OH)_3$ , фильтрат подкисляют конц. HCl, получают 80 г  $C_6H_5SO_2C_6H_4COOH$ -н, т. пл.  $273^\circ$ . Смесь 20 г  $C_6H_5SO_2C_6H_4COOH$ -н и 100 мл  $SOCl_2$  кипятят до растворения к-ты, отгоняют избыток  $SOCl_2$ , получают 17,5 г  $C_6H_5SO_2C_6H_4COCl$ -н, т. пл.  $149—150^\circ$  (из бзл.). Через смесь 15 г  $C_6H_5SO_2C_6H_4COCl$ -н, 200 мл кислоты и 1 г Pd/ $BaSO_4$  при  $150—160^\circ$  пропускают ток  $H_2$  до прекращения выделения HCl (газа), получают 11,5 г  $C_6H_5SO_2C_6H_4CHO$ -н, т. пл.  $124—125^\circ$ . К р-ру 250 г  $n-(CH_3C_6H_4)_2SO_2$  в 2,5 л  $CH_3COOH$  постепенно добавляют р-р 650 г кристаллич.  $CrO_3$  в 1 л  $CH_3COOH$ , кипятят 2 часа, осадок, выпадающий при охлаждении, промывают HCl (к-той) и водой, получают 275 г  $n-(HOOC_6H_4)_2SO_2$ . Смесь 150 г  $n-(HOOC_6H_4)_2SO_2$  и 206 г  $PCl_5$  медленно нагревают до  $150—160^\circ$ , причем образующийся  $POCl_3$  отгоняют в вакууме (при  $130^\circ$  начинается выделение HCl, при  $160^\circ$  содержимое колбы распыливается), по охлаждению остаток экстрагируют кипящим  $C_6H_6$ , получают 132 г  $n-(ClOCC_6H_4)_2SO_2$ , т. пл.  $143—144^\circ$ . Через смесь 120 г  $n-(ClOCC_6H_4)_2SO_2$ , 4,5 л кислоты и 20 г Pd/ $BaSO_4$  при  $150—165^\circ$  пропускают ток  $H_2$  до прекращения выделения HCl (газа) (конец трубки, вводящей  $H_2$ , должен быть широким, чтобы образующийся кристаллич. альдегид не закупорил трубку), р-р фильтруют горячим,



катализатор на фильтре промывают горячим кислотом, получают 84 г  $n$ - $(\text{HOCC}_6\text{H}_4)_2\text{SO}_2$ , т. пл.  $185^\circ$ . Р-р 200 г  $n$ - $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -л в 500 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  обрабатывают суспензией 300 г кристаллич.  $\text{CrO}_3$  в 500 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , кипятят 4 час., охлаждают, осадок промывают  $\text{HCl}$  (к-той) и водой, получают 170 г  $n$ - $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ -л, т. пл.  $273^\circ$ . Смесь 150 г  $n$ - $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ -л и 250—300 мл  $\text{SOCl}_2$  кипятят до растворения к-ты, отгоняют избыток  $\text{SOCl}_2$ , остаток растворяют в  $\text{C}_6\text{H}_6$ , высаживают петр. эфиром, получают 140 г  $n$ - $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ -л, т. пл.  $146^\circ$  (из бал.). Через смесь 140 г  $n$ - $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ -л, 1 л кислоты и 15 г  $\text{Pd/BaSO}_4$  при  $150$ — $165^\circ$  пропускают ток  $\text{H}_2$  до прекращения выделения  $\text{HCl}$ , фильтруют, упаривают, получают 98 г  $n$ - $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$ -л, т. пл.  $135^\circ$  (из  $\text{CCl}_4$ ).  $n$ -Арилсульфонилбензальдегиды являются ценными промежуточными продуктами для получения лекарственных препаратов. Г. Швехгеймер

**9516 П. Способ получения сульфоницианимидов из сульфамидов.** Хак, Карстене (Verfahren zur Herstellung von Sulfonylcyanamiden aus Sulfonamiden. Haack Erich, Carstens Ernst). Пат. ГДР 10346, 27.08.55

Замещенные сульфоницианимиды получают, обрабатывая попеременно сульфамиды (в частности, содержащие связанную с ароматич. ядром карбамидную группу)  $\text{NaClO}$  и цианидом щел. металла при  $t$ -ре  $< 20^\circ$ , интенсивном перемешивании, добавлении буферных в-в ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ), которые препятствуют омылению хлорциана, образующегося в качестве промежуточного продукта. 65 г ацетилсульфаниламида суспендируют в 200 мл насыщ. р-ра  $\text{NaCl}$ . Охлаждая суспензию так, чтобы  $t$ -ра не превышала  $15^\circ$ , в течение 20—25 мин., при перемешивании под поверхность прибавляют 38 мл р-ра, содержащего 144 г  $\text{NaOCl}$  в 1 л. После 5 мин. выдержки прибавляют в течение 20 мин. 1/6 часть р-ра 22 г  $\text{NaCN}$  в 75 мл воды. Через 15 мин. опять приливают р-р  $\text{NaOCl}$  и затем р-р  $\text{NaCN}$ , повторяя этот процесс 6 раз. Реакционную массу оставляют на 12 час., затем слегка нагревают, отсасывают, к фильтрату прибавляют конц.  $\text{NaOH}$  и охлаждают. Отсасывают выпавшую  $\text{Na}$ -соль ацетилсульфаницианимида, промывают небольшим кол-вом воды. Выход 61,6 г 77% (теор.). Продукт хорошо растворим в воде и не дает осадка с  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . К суспензии 60 г  $n$ -бензамидсульфаниламида в 150 мл насыщ. р-ра  $\text{NaCl}$  прибавляют при перемешивании и охлаждении в течение 30 мин. 111 мл р-ра, содержащего 143 г  $\text{NaOCl}$  в 1 л, поддерживая  $t$ -ру  $12$ — $15^\circ$ . После 10 мин. выдержки в течение 45 мин. прибавляют по каплям 1/2 часть р-ра 21 г  $\text{NaCN}$  в 75 мл воды. Через 40 мин. в течение 15 мин. прибавляют 55 мл р-ра  $\text{NaOCl}$  и через 10 мин. прибавляют 1/2 часть оставшегося кол-ва р-ра  $\text{NaCN}$  в течение 22 мин. Затем еще раз попеременно прибавляют 55 мл р-ра  $\text{NaOCl}$  и  $\text{NaCN}$ . Всего приливают 221 мл р-ра  $\text{NaOCl}$  140% (теор.) и соответствующее кол-во р-ра  $\text{NaCN}$ . Перемешивают еще 2 часа, подкисляют до  $\text{pH}$  5—6, нагревают до  $70^\circ$ , отсасывают нерастворенное исходное в-во и оставляют кристаллизоваться. Выпавшие твердые иглы промывают небольшим кол-вом воды и сушат. Выход 53,5 г (72%), нерастворимый остаток 8,2 г (13,7%). Если применять вместо р-ра  $\text{NaCl}$  р-р 24 г  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 100 мл воды, то выход составляет 71%. Сульфоницианимиды являются промежуточными продуктами при синтезе сульфонилмочевин-тиомочевин и гуанидинов. В. Красева

**9517 П. 1-2,2-дифенил-4-диметиламино-1-пентаналь** (Levo-2,2-diphenyl-4-dimethylamino-1-pentanal) [Sterling Drug Inc.]. Австрал. пат. 165298, 6.11.55  
Новое в-во 1-2,2-дифенил-4-диметиламино-1-пентаналь (I) без примеси  $d$ -формы получают обработкой р-ра  $d$ -2,2-дифенил-4-диметиламинопентаннитрила в без-

води. инертном органич. р-рителе  $\sim 0,25$ — $0,5$  моля  $\text{LiAlH}_4$  на моль нитрила и затем гидролизуют реакционную смесь. I дает растворимые в воде нетоксичные соли.

В. Шведов  
**9518 П. Получение алкоксисиланов.** Кларк (Preparation of alkoxyasilanes. Clark Harold A.) [Dow Corning Corp.]. Канад. пат. 517806, 25.10.55  
Насыщенные алифатич. спирты, содержащие  $< 4$  атомов  $\text{C}$ , вводят в паровой фазе в р-цию с жидким хлорсиланом общей ф-лы  $\text{R}_n\text{SiCl}_{4-n}$ , где  $n = 1$ — $3$ ,  $\text{R}$  — моноциклич. арил или  $\text{CH}_3$ , при условии, что по крайней мере один из  $\text{R}$  является моноциклич. арилом. В частности, в качестве хлорсилана применяют  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ ,  $(\text{ClC}_6\text{H}_4)_3\text{SiCl}$  или  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ . В. Красева

**9519 П. Способ получения 2-нафтолатов щелочных металлов.** Шульц, Бургдорф, Мартенс (Verfahren zur Herstellung von Alkalisalzen des 2-Oxynaphthalins. Schulz Otto Fritz, Burgdorf Kurt, Martens Heinrich) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 938012, 19.01.56

При р-ции 2-оксинафталина (I) с гидридами щел. металлов (лучше всего с  $\text{NaN}$ ) образуется с высоким выходом безводи.  $\text{Na}$ -нафтолат (II). Выход II зависит от  $t$ -ры р-ции: при 100, 130, 150 и  $200^\circ$  в течение 8 час. получают 82,2, 96,5, 99,02 и 99,21% II соответственно. Можно смешать  $\text{NaN}$  с твердым I и постепенно нагревать смесь или частями добавлять  $\text{NaN}$  к жидкому I. Получение II можно проводить в присутствии р-рителей (напр., избыток I) или в суспензии. Метод дает возможность использовать I частично образующийся во время р-ции II с  $\text{CO}_2$ , при получении 2-оксинафталинкарбонной-3 к-ты. Смесь 144 г I и 24,4 г  $\text{NaN}$  нагревают постепенно до  $200^\circ$  в токе  $\text{N}_2$  до прекращения выделения  $\text{H}_2$  (3—4 часа), получают II, выход 96—98%.

Г. Швехгеймер

**9520 П. Способ перегруппировки оксимов циклических кетонов.** Хентрих, Штикдери (Verfahren zur Umlagerung von cyclischen Ketoximen. Hentrich Winfrid, Stickdorn Kurt) (DEHYDAG Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.). Пат. ФРГ 919047, 11.10.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 21, 4949 (нем.)]

Оксимы циклич. кетонов, напр. циклогексаноксим, перегруппировывают, пропуская их пары при повышенной  $t$ -ре, напр.  $130^\circ$ , над твердыми солями, имеющими сильно кислую р-цию, напр.  $\text{NaHSO}_4$ . Лактамы, напр.  $\epsilon$ -капролактам, получают с хорошим выходом.

Б. Фабричный

**9521 П. Перекись водорода (через антрахинон)** (Hydrogen peroxide) [Laporte Chemicals Ltd]. Австрал. пат. 200867, 8.03.56

Циклический способ произ-ва  $\text{H}_2\text{O}_2$  аутоокислением замещ. антрахинонгидрона (I) или -гидрохинона (II) в смешанном р-рителе с последующими удалением  $\text{H}_2\text{O}_2$  и восстановлением образовавшегося замещ. антрахинона в I или II, которые снова подвергают окислению. Усовершенствование заключается в том, что р-рителем для I или II является алифатич. сложный эфир циклогексанола или алкилциклогексанола, а вторым компонентом смеси (р-ритель для замещ. антрахинона) является алкилбензол (или алкилбензолы), содержащий одну или несколько алкильных групп. В. Красева

**9522 П. Производство антрахинонгидронов и перекиси водорода** (Production of anthraquinhydrones and hydrogen peroxide) [Laporte Chemicals Ltd]. Австрал. пат. 161777, 25.03.55

Процесс получения антрахинонгидронов или антрахинононов из антрахинонов (I) восстановлением I в смеси р-рителей, содержащей эфир циклогексанола

или алкилциклогексанола и алифатич. к-ты водородом в присутствии суспендированного Pd-катализатора с размером частиц 0,025—2,5 мм. Катализатор готовят восстановлением одного или нескольких Pd-соединений в смеси указанных р-рителей. В. Шведов

9523 П. Усовершенствование способа получения продуктов конденсации пирена (Perfectionnements apportés aux procédés de fabrication de produits de condensation du pyrène) [Pertocarbon Ltd]. Франц. пат. 1023962, 26.03.53 [Chimie et industrie, 1953, 70, № 2, 236 (франц.)]

1 моль пирена ацилируют 2 молями фталевого ангидрида в инертном р-рителе при 50—100° в присутствии  $AlCl_3$ . После удаления  $AlCl_3$ , р-рителя и продукта моноацитилирования перекристаллизацией остатка из водн. р-ра NaOH выделяют две изомерные дикарбоновые к-ты, являющиеся продуктами диацитилирования [bis-(o-карбоксібенозил)-пирен]. Л. Белецкий

9524 П. Реакция между диолефином и фурфуролом. Хилльер, Найсуондер (Process for reacting a diolefin and a furfuraldehyde and resulting products. Hillier John C., Nicewander Daniel A.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2683151, 6.07.54

При взаимодействии бутадиена с фурфуролом получают различные полициклич. продукты диенового синтеза. В частности, этим путем можно получать 2,3,4,5-бис-( $\Delta^2$ -бутенилен)-тетрагидрофурфурол.

Л. Белецкий

9525 П. Способ производства 2-тиенилсеринов. Герман (2-thiopheneserines and their method of manufacture. Hermann Edward C.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 519193, 6.12.55 2-тиофенальдегиды, которые могут быть замещены в положении 5 галоидом, низшим алкилом или низшим алкилсолью, а в положении 3 или 4 низшим алкилом, вводят в р-цию с глицином в присутствии гидроокиси щел. или щел.-зем. металла; образующееся в-во обрабатывают к-той и выделяют 2-тиенилсерин общей ф-лы  $ZCH(OH)SCH(NH_2)COOH$ , где Z — остаток вышеуказанного тиофенальдегида. В частности, 2-тиенилсерин ( $R = R' = H$ ) получают р-цией 2-тиофенальдегида с глицином в присутствии водн. NaOH с последующей обработкой продукта р-ции минер. к-той. Из образовавшейся смеси, содержащей 2-тиенилсерин и 2-тиофенальдегид, выделяют  $SCH = CH - CH = CSH(OH) - CH(NH_2)COOH$ . В. Красева

9526 П. Способ получения карбазола. Фридрих, Штихнот, Вайбель (Verfahren zur Herstellung von Carbasol. Friederich Herbert, Stichnot Otto, Waibel Helmut) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A. G.]. Пат. ФРГ 937590, 12.01.56

Карбазол (I) получают каталитич. дегидрированием при 250—700° дифениламина (II) или продуктов его гидрирования (N-фенилциклогексиламина, дициклогексиламина) при пропускании в жидкой или газовой фазе (возможно в присутствии газов — разбавителей, напр.,  $N_2$ ,  $H_2$  или паров воды) над катализаторами, которые могут быть нанесены на носители, напр. на  $Al_2O_3$  или кизельгур, и состоят главным образом из оксидов металлов II, III, VI групп периодической системы элементов, напр. ZnO, или сульфидов металлов VI группы периодической системы элементов, напр. сульфидов Mo и (или) W. Процесс можно осуществлять периодически или непрерывно. Через нагретую до 550° железную трубу внутренним diam. 30 мм и длиной 1 м, наполненную 1 л таблетированного катализатора из W-дисульфида (III), пропускают в 1 час 10 г предварительно подогретых до 350° паров II и 15 г воды. После разгонки наряду с невошедшим в р-цию II получают

2 г I в 1 час, выход близок к теоретическому, считая на вошедший в р-цию II. В случае применения катализатора, состоящего из таблеток спрессованных порошка III и порошка  $Al_2O_3$ , получают аналогичный результат. Указано получение I в аналогичных условиях из дициклогексиламина (катализатор — III, т-ра 550°), в автоклаве 336 вес. ч. дифениламина в присутствии 60 вес. ч. III и 30 вес. ч. безводн.  $AlCl_3$  при 400° в течение 5 час. образует 32 вес. ч. I. В условиях, указанных в первом примере, получают из дифениламина (катализатор 94%  $ZnO + 6\% Al_2O_3$ , т-ра 550°) выход 80%, из N-фенилциклогексиламина (катализатор — 85%  $Al_2O_3 + 15\% Mo_2S_3$ , т-ра 500°), выход 85%. I является полупродуктом для красителей и пластич. масс. В. Красева

9527 П. Способы получения новых четвертичных азидоалкановых соединений. Мишер, Марксер (Förfarande för framställning av nya, kvaternära azacykloalkanföreningar. Miescher K., Markser A.) [Ciba S. A.]. Швед. пат. 151616, 27.09.55

Способы получения в-в общей ф-лы  $\{RN[CH_2CH_2N^+(R') - (R') = X](CH_2CH_2N^+(R'') = X)\} A_2^-$ , где R, R' и R'' — алкилы с 1—3 атомами C, а R'', кроме того, может быть атомом H; группа  $-N = X$  представляет собой остаток азациклоалкана;  $A^-$  — анион. 1) 3-азапентил-1,5-бис-азациклоалканов общей ф-лы  $RN(CH_2CH_2N = X)_2$  или их производные, частично превращенные в четвертичные соединения р-цией с  $R'A$  или  $R''A$ , вводят в р-цию с в-вом, способным вызывать образование четвертичных соединений и вводить алкил с 1—3 атомами C; 2) реакционноспособный сложный эфир соответствующего оксидиламина, напр. оксидэтиламмониевое соединение, вводят в р-цию с амином, необходимым для получения желаемого продукта; 3) из в-ва общей ф-лы  $\{YN[CH_2CH_2N^+(R') = X][CH_2CH_2N^+(R'') = X]\} A_2^-$ , где Y — остаток, замещаемый на атом N, получают вторичное 3-азапентил-1,5-бис-аммониевое соединение ф-лы  $\{HN[CH_2CH_2N^+(R') = X][CH_2CH_2N^+(R'') = X]\} A_2^-$ , обрабатывают  $CH_2O$  в присутствии  $HCOOH$ , или реакционноспособным сложным эфиром алканоло, содержащего 1—2 атома C, превращая, если нужно, четвертичные аммониевые соли в соответствующие гидроокиси аммония и переводя полученные основания в требуемые соли обработкой соответствующей к-той. Б. Фабричный

9528 П. Способ получения соединения боргидрида лития с диоксаном. Поль, Жозеф (Verfahren zur Herstellung einer Verbindung aus Lithiumborhydrid und Dioxan. Paul Raymond Etienne, Joseph Nicole Marie) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Пат. ФРГ 930449, 18.07.55 Соединение ф-лы  $LiBH_4 \cdot C_8H_{16}O_2$  (I) получают, прибавляя безводн. диоксан (II) к конц. р-ру  $LiBH_4$  (III) в тетрагидрофуране (IV) или эфире, или наоборот, прибавляя конц. р-р III к безводн. II. Белый, кристаллич. порошок, гидроскопичен, не плавится в запаянном капилляре при т-ре  $> 360^\circ$ , 100 г сухого, не содержащего перекисей II, смешивают с 54 г р-ра 8,9 г  $LiBH_4$  (приготовлен обменной р-цией  $NaBH_4$  или лучше  $KBH_4$  с Li-солью, преимущественно LiCl, в среде IV). Реакционная масса разогревается, выпадает рыхлый осадок. Через несколько часов осадок отсасывают в атмосфере  $N_2$  при отсутствии влаги на стеклянном фильтре и сушат в вакууме при 20°. Получают 43 г кристаллич. порошка, содержащего 90% I; выход 86%, считая на чистый продукт. Конц. р-р III в IV выпаривают досуха при полном отсутствии влаги. Твердый остаток экстрагируют эфиром, эфирный р-р смешивают с безводн. II. Продукт отфильтровывают и сушат в ва-

кууме. Содержание 1 95%, выход 80%. 1 устойчив в присутствии сухого воздуха, хорошо растворим в воде (водн. р-ры разлагаются медленно) и в IV (165 г/л при 20°), хуже в диоксане (3 г/л при 18°). Практически нерастворим в эфире. 1 можно применять как восстановитель вместо III, особенно для восстановления сложных эфиров в спирты. Восстановление может проводиться как в присутствии, так и в отсутствие р-рителей, напр. IV или II.

**9529 П. Замещенные бенздиоксаны. Гарризон** (Substituted benzodioxanes. Harrison Stuart A.) [General Mills, Inc.]. Канад. пат. 518505, 15.11.55

Бенздиоксаны-1,3, замещенные в положении 6 углеводородным остатком с 1—10 атомами С, получают, вводя в р-цию пара-замещенный фенол (заместителем является вышеуказанный остаток) с  $\text{CH}_2\text{O}$  при 120—230°. Время р-ции от 20 мин. до 15 час. Получены 6-метил- и 6-трет-бутилбенздиоксан-1,3. В. Красева

**9530 П. Стабилизация органических соединений. Ченисек** (Stabilization of organic compounds. Chenicek Joseph A.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2714057, 26.07.55

В качестве стабилизаторов для различных органических соединений предложены производные 1,3,5-триазины (I), 1,4-дигидро-1,3,5-триазины (II), 1,2,3,4-тетрагидро-1,3,5-триазины (III) гексагидро-1,3,5-триазины (IV). В указанных производных заместителями могут быть различные углеводородные радикалы, нитро-, аминно- и оксигруппы, а также углеводородные радикалы, содержащие эти группы. Для предохранения жидкого топлива от изменения окраски при хранении могут быть использованы 2-амино-4-алкил-5-алкилфениламино-III в кол-ве от 0,0001 до 1% по весу. В частности, 2-амино-4-н-пропил-6-додецилфениламино-III (V) в кол-ве 0,001—0,1% может применяться для указанной цели, в также для стабилизации смесей углеводородов прямой гонки и крекинга, более тяжелых, чем газولين, от выделения осадка и изменения окраски при хранении. Для стабилизации углеводородных масел, более тяжелых, чем газولين, способных к выделению осадка при хранении, могут быть использованы соединения типа аминозамещенных I и II, в частности V. Для предотвращения ухудшения качества указанных масел при хранении рекомендованы 2,6-диамино-II и 2,6-диамино-III. Напр., топливо с добавкой 0,008 вес. % V после 20 час. нагревания при 100° сохраняет 80% прозрачности, а без добавки V — 0%. Аналогичный результат дает добавка 0,1% 2-амино-4-о-оксифенил-6-додецилфениламино-III (VI). Указанные в патенте в-ва могут применяться для стабилизации не только жидкого топлива, но и нефтяных восков, клеящих в-в, резины, смазочных материалов, жиров и масел растительного и животного происхождения и т. д. Синтез стабилизаторов проводят по общим методам синтеза производных триазины. Так, 2-амино-4,6-диалкил I могут быть получены взаимодействием нитрилов с гуанидином (VII), 2,6-диамино-4-алкил-I — взаимодействием соответствующих алкилгуанилинуидов с ацилирующими агентами в присутствии щелочи, 2-амино-4-метил-6-окси-I — конденсацией ацетилуретана и VIII. II могут быть получены р-цией замещ. гуанилгуанилидинов с альдегидами, напр., V получают при кипячении эквимолекулярных кол-в додецилфенилгуанилинуидина и масляного альдегида с постоянным отбором воды, VI — при аналогичной р-ции с салициловым альдегидом. 2-амино-4-окси-6-додецилфениламино-I можно получить р-цией додецилфенилгуанилинуидина и мочевины. IV получают при взаимодействии водн. альдегид-аммиаков с азотнокислым VII при 70—75°. Л. Бельский

**9531 П. Способ получения циантетразола или его солей. Фридрих** (Verfahren zur Herstellung

von Cyanetetrazol bzw. seinen Salzen. Friederich Walter). Пат. ФРГ 940898, 29.03.56

Циантетразол (I) или его соли получают р-цией 4 молей NaCN или HCN и 1 моля  $\text{NaN}_3$  или  $\text{HN}_3$  с избытком кислого водн. р-ра Cu-соли. Последнюю можно частично или полностью заменить окислителем ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  или солями  $\text{Fe}^{3+}$ ) и к-той, при этом соотношение HCN к  $\text{HN}_3$  изменяется от 4:1 до 2:1. К 50 г  $\text{CuSO}_4$  в 400 мл воды при 30—35° при перемешивании прибавляют по каплям 30 мин. р-р 21 г NaCN и 6,5 г  $\text{NaN}_3$  в 200 мл воды. При этом выделяется Cu-цианурат. Перемешивают еще 2 часа при 40—45°, охлаждают и отсасывают Cu-цианурат. Фильтрат выпаривают в вакууме и экстрагируют ацетоном. После отгонки ацетона получают 12—14 г Na-соли I с 1,5 молекулами кристаллизационной воды. К 100 г NaCN и 65 г  $\text{NaN}_3$  в 800 мл воды прибавляют при перемешивании 100 г  $\text{MnO}_2$ , затем 30 мин. приливают смесь 200 мл 50%-ной (по объему)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 г  $\text{CuSO}_4$  и 120 г 85%-ной  $\text{HCOOH}$ . При этом охлаждают смесь, чтобы т-ра была  $\leq 40^\circ$ . Затем нагревают до 60° и перемешивают 2 часа. Охлаждают, отфильтровывают избыток  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Mn}(\text{HCOO})_2$ . Нейтрализуют  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и отфильтровывают  $\text{MnCO}_3$ . Нейтрализуют  $\text{HCOOH}$ , выпаривают в вакууме и экстрагируют кипящим ацетоном. Получают ~135 г  $\text{NaC}_2\text{N}_4 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ . К 600 мл разб. синильной к-ты, содержащей 55 г HCN, прибавляют 65 г  $\text{NaN}_3$  в 200 мл воды и приливают при перемешивании и охлаждении смесь 105 г 35%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 6 мл 85%-ной  $\text{HCOOH}$  и 100 мл воды с 2 г  $\text{CuSO}_4$ , охлаждая реакционную массу так, чтобы т-ра была  $\leq 45^\circ$ . Через 1 час подогревают до 90° и перемешивают 30 мин. Концентрируют в вакууме до объема 300 мл, при этом отгоняется немного HCN и  $\text{HN}_3$ . Отфильтровывают остатки Cu-соединения и упаривают в вакууме досуха. Получают Na-соль I, выход 90%. Продукт перекристаллизовывают из воды и ацетона. К 50 г NaCN и 32,5 г  $\text{NaN}_3$  в 600 мл воды прибавляют 100 г  $\text{MnO}_2$ , затем приливают при перемешивании 10 мин. смесь 100 мл 50%-ной (по объему)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 70 г 85%-ной  $\text{HCOOH}$  и 200 мл воды. Т-ра повышается до 45° в течение 1 часа и ее поддерживают еще 3 часа. Охлаждают, отфильтровывают  $\text{MnO}_2$  и образовавшийся побочный продукт — Mn-соль дитетразола. Фильтрат концентрируют в вакууме до объема 200 мл, отсасывают выпавшие при охлаждении Mn-формат и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , осаждают растворенные Mn-соли,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и отфильтровывают осадок. Подкисляют фильтрат  $\text{HCOOH}$ , упаривают в вакууме почти досуха и извлекают Na-соль I ацетоном. Выход 52 г (70%).

**9532 П. 2-(4'-диалкиламинофенил)-бензотиазолсульфонил-соединения. Свильгмейер** (Sulfonyl acid derivatives of 2-(4'-dialkyl-aminophenyl)-benzothiazole. Zwillgmeier Frithjof) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2715629, 16.08.55

В качестве новых флуоресцентных агентов патентуются моносulфонил-соединения и водорастворимые моносulфонаты 2-(4'-диалкиламинофенил)-бензотиазолов, в которых каждый алкил содержит  $\leq 4$  атомов С.

**9533 П. Способ получения производных пиразолона, в частности диалкильных или диаралкильных эфиров 1-фенил-2,3-диметил-4-амино-5-пиразолон-N-фосфорной кислоты. Тонутти, Шеллер, Йонас** (Pyrazolone derivatives, and more particularly a method of making dialkyl- or diaralkyl-esters of 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone-N-phosphoric acid. Tonutti Emil, Schoeller Walter, Jonas Johann) [Hilfsgemeinschaft zur Lindering der Not]. Канад. пат. 518985, 29.11.55

Реакцией 1-фенил-2,3-диметил-4-амино-5-пиразолона (I) с диалкильными или диаралкильными эфирами моно-



галоидфосфорных к-т получают диалкильные или диаралкильные эфиры 1-N-фосфорной к-ты. Галоидоводород, выделяющийся при р-ции, нейтрализуют, в частности, прибавлением второго эквивалента 1. Патентуется диметилловый эфир 1-N-фосфорной кислоты.

В. Кресева

**9534 П. Катализатор и процесс дегидрирования.** Читвуд, Физпатрик, Фаулер, Фрейер (Dehydrogenation catalyst and process. Chitwood Henry C., Fitzpatrick John T., Fowler George W., Freure Benjamin T.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Канад. пат. 511057, 15.03.55

Метод приготовления катализатора гидрирования (I), пригодного для процессов дегидрирования. I состоит из Ni (основа), Cu, Cr (в виде его окисла) и сульфата щел. металла (II) из группы сульфатов Li, Na, K, Rb и Cs. I на 100 вес. ч. Ni содержит 15—40 вес. ч. Cu, 0,5—4 вес. ч. Cr, 0,3—0,8 вес. ч.  $Li_2SO_4$ , 0,8 вес. ч.  $Na_2SO_4$ , 1 вес. ч.  $K_2SO_4$ , 1,5 вес. ч.  $Rb_2SO_4$ , 2 вес. ч.  $Cs_2SO_4$ . Общее содержание II не должно превышать 0,33 г-молей на 100 г-атомов Ni. I готовят осаждением Cu, Ni и Cr из водн. р-ров их солей, удаляют из них воду, нагревают осадок до разложения солей, а затем прокалывают его в токе  $H_2$  для превращения солей Ni и Cu в соответствующие металлы и солей Cr в его окисел. Разложение солей проводят в присутствии небольшого кол-ва  $H_2SO_4$ .

В. Шведов

См. также: Алифатич. углеводороды, разделение 9286. Бутанол, получение 8228. Бутилацетат, получение 7946. Кетен, св-ва 7931, 8044. Синильная к-та, синтез 7953. Нитрилы, получение 7948. Ароматич. углеводороды, выделение 9306, 9321. Акридины 8121. Триазины, св-ва 8077

## ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

Редактор Н. А. Медызовская

**9535. Получение новых азокрасителей, содержащих винильную группу в орто-положении.** Абулафия (Sur l'obtention de nouveaux colorants possédant une liaison vinylique en position ortho. Aboulafia Joseph), C. r. Acad. Sci., 1955, 241, № 21, 1469—1471 (франц.)

Изучены моноазокрасители, получаемые диазотированием о-аминостирола и сочетанием полученного р-ра хлористого 2-винилдиазония (I) с β-нафтолом, резорцином или β-нафтиламином. 1 моль о-аминостирола растворяли в 10%-ной HCl и при 5° диазотировали водн. р-ром 1 моля  $NaNO_2$ , полученный р-р I применяли непосредственно для сочетания с соответствующими азосоединениями. Сочетанием одного моля I с β-нафтолом (1 моль) в щел. среде получен 1-(о-винилбензолазо)-2-нафтол, красные кристаллы, т. пл. 128° (из циклогексана). Сочетанием 1 моля I с 1 молем резорцина в щел. среде и последующим подкислением разб. HCl получен (о-винилбензолазо)-резорцин, кирпично-красные кристаллы, т. пл. 98° (из циклогексана). Сочетанием I с β-нафтиламином в спирт. р-ре получен хлоргидрат 1-(о-винилбензолазо)-2-нафтиламина, который растворенный в воде и осаждением  $NH_4OH$  перевели в основание, гранатово-красные кристаллы, т. пл. 120° (из сп.). При сравнении спектров поглощения полученных красителей со спектрами аналогичных красителей, не содержащих винильных групп, найдено, что влияние на спектр двойной винильной связи, находящейся в орто-положении к азогруппе, незначительно. С этой точки зрения эти красители не имеют преимуществ перед обычными азокрасителями, но они представляют интерес благодаря их способности обра-

зовывать сополимеры с другими виниловыми мономерами для получения окрашенных высокополимерных соединений. Приведены кривые поглощения УФ-спектров о-аминостирола и анилина и спектра видимой области и УФ-спектра р-ров (в сп., 0,1 н. NaOH и 0,1 н. HCl) 1-винилбензолазо-2-нафтола (в спирте и в 0,1 н. NaOH), 1-бензолазо-2-нафтола (в сп.), 2-винилбензолазо-резорцина (в сп. и в 0,1 н. NaOH), бензолазо-резорцина (сп.), 1-винилбензолазо-2-нафтиламина (в сп. и в 0,1 н. HCl), 1-бензолазо-2-нафтиламина (в сп.). О. Славина

**9536. Изучение кубовых красителей. Часть III. Ацил- и ароилпроизводные 2,7-диаминофенантренина.** Десай, Кундел (Studies in vat dyes: Part III. The acyl and aryl derivatives of 2:7-diaminophenanthrenequinone. Desai R. D., Kundel R. H.), J. Scient. and Industr. Res., 1953, 12B, № 6, 234—235 (англ.)

Для синтеза кубовых красителей типа алголей получены диацил- и диароилпроизводные I (2,7-диаминофенантренин — I) конденсацией с соответствующими хлорангидридами в  $C_6H_5NO_2$ . Кипячением в течение 5 час. смеси 2,4 г хлорангидрида валериановой к-ты с 2 г I в 50 мл  $C_6H_5NO_2$  получен дивалерил-I, выход 65%, темно-коричневые иголки, т. пл. 310—311° (из  $C_6H_5NO_2$ ). Аналогично получены: дистеароил-I, выход 65%, темные красновато-коричневые пластинки, т. пл. 203—204° (из  $C_6H_5NO_2$ ); ди-β-фурил-I, выход 65%, красновато-коричневые пластинки, не плавится при 330°; дидипинамоил-I, выход 70%, кирпично-красные тонкие иголки, т. пл. >330°; ди-(о-хлорбензоил)-I, выход 60%, розоватые иголки, т. пл. 310—311°; ди-(о-ацетоксibenзоил)-I, выход 65%, коричневые пластинки, т. пл. >330°; окрашивает хлопок в светло-оливковый цвет; ди-(метоксibenзоил)-I, выход 70%, т. пл. >330°, окрашивает хлопок в желтовато-оливковый цвет; ди-(2-окси-3-нафтоил)-I, выход 65%, коричнево-черные пластинки, т. пл. >330°, окрашивает хлопок из куба в оливковый цвет, прочный к мыловке, прочность к свету 5, к хлору 2—3; с диазотированным о-нитроанилином дает розовато-коричневые, с диазотированным 2,5-дихлоранилином — красновато-коричневые и с бис-диазотированным дианнзидином — синева-фиолетовые окраски, прочные к свету, трению и хлору. Из всех перечисленных соединений хороший кубовый краситель получен только из 2-окси-3-нафтоил-I; он окрашивает хлопок в чистый оливковый цвет, прочный к мыловке и хлору, и может найти применение как краситель ряда нафтолов, красящий из куба; яркие оттенки получают проявлением окрашенного им хлопка солями диазония. Части I, II см. J. Scient. and Industr. Res., 1952, 11B, 282—284, 284—286.

Н. Сандлер

**9537. Процессы, протекающие при восстановлении кубовых красителей.** Шеффер (Vorgänge beim Verküpen von Küpenfabrstoffen. Schaeffer Albert), Melland Textilber., 1955, 36, № 11, 1139—1143 (нем.)

Рассмотрены следующие хим. р-ции, происходящие при восстановлении гидросульфитом в щел. среде кубовых красителей: а) омыление ацильных (главным образом бензоильных и замещ. бензоильных) остатков; б) отщепление галоида, под действием света на нанесенное на волокно лейкосоединение, происходящее, вероятно, с образованием простой связи между 2 молекулами красителя; в) расщепление гетероциклич. колец у антрахинонбензотиюксантонов и антрахинонфенилакридинов; г) необратимое перевосстановление индантрона и д) гидролиз Na-солей лейкосоединений с образованием свободных так называемых «кубовых к-т». Начало см. РЖХим, 1956, 59388. В. Уфимцев

**9538. Растворимость красителей в ряде органических растворителей.** Веллер Е., Порай-Кошиц Б., Ж. прикл. химии, 1955, 28, № 8, 857—863

Определена растворимость некоторых гидрофобных красителей в ряде органич. полярных и неполярных р-рителей методом абсорбционной спектроскопии. Результаты измерений р-ров Судана желтого G, Алого Ж для ацетатного шелка, основания Цианинового зеленого 5Г, Синего К для ацетатного шелка, Судана синего G, Судана красного 7В и, для сравнения, Кислотного ярко-зеленого Ж в спирте, ацетоне, дихлорэтано,  $C_6H_6$ , дибутилфталате и смеси 80% дихлорэтана и 20% спирта представлены в виде спектрофотометрич. кривых. Растворимость исследованных красителей в полярных р-рителях весьма мала, особенно в спирте (0,028—0,28%), несколько выше в ацетоне, но не превышает 1,5—2,4; растворимость в неполярных р-рителях для большинства их 1—3%. Присутствие активной оксигруппы в молекуле красителя повышает растворимость в спирте и понижает в  $C_6H_6$ . Обратное явление наблюдается в случаях, где возможно образование водородной связи. Алкильная группа в молекуле красителя повышает растворимость в неполярных р-рителях. (Сообщение II см. РЖХим, 1955, 51247). Ю. Вендельштейн

**9539 П.** Закрепитель для прямых красителей. Бродерсен (Fixierungsmittel für substantive Farbstoffe. Brodersen Karl) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 10050, 11.07.55

Высокоактивный закрепитель для прямых красителей получают р-цией дициандиамида с  $NH_4Cl$  и последующей конденсацией полученного бигуанида с  $CH_2O$  и  $NH_3$  в присутствии щел. солей. Суспензию 57 ч.  $NH_4Cl$  и 42 ч. дициандиамида в 100 ч. воды размешивают 1 час при  $\sim 95^\circ$ , охлаждают до  $20^\circ$ , приливают при  $20-25^\circ$  225 ч. 40%-ного р-ра  $CH_2O$  и прибавлением 15 ч. 50%-ного р-ра  $NaOH$  и 30 ч. 23,8%-ного р-ра  $NH_3$  устанавливают рН 5. При высаливании 375 ч. насыщ. р-ра  $NaCl$  и перемешивании 1 часа при  $80^\circ$  выделяется большая часть продукта конденсации, размешивают еще 12 час. при  $20^\circ$ , отфильтровывают и промывают для удаления р-ра  $NaCl$  холодной водой, получают 240—250 ч. аморфного продукта, при  $90-95^\circ$  хорошо растворяющегося в воде после первоначального набухания. При обработке прямых красителей для улучшения прочностей к воде, стирке и поту применяют р-ры, содержащие 0,5—1 г/л продукта конденсации.

В. Уфимцев

**9540 П.** Способ получения нерастворимых азокрасителей. Мозер (Verfahren zur Herstellung unlöslicher Azofarbstoffe. Moser E d u a r d) [Ciba A.-G.]. Пат. ФРГ 928724, 10.06.55

Сочетанием 1-ацетоксиацетиламино-2-хлор-5-метокси-4-ацетиламинобензола на волокне или на подходящем носителе с диазотированными 2-метил-4-хлоранилином или 2-метокси-5-хлоранилином получают азокрасители, не растворимые в воде и обладающие высокими прочностями, в особенности, к свету. Их применяют в качестве желтых пигментов или ледяных красителей. Приведены рецепты печатных паст с применением указанных в-в, причем диазотированные амины применяют в стабилизированной форме диазоаминосоединений (стабилизаторы: метиламиноэтансульфокислоты Na или метиламиноуксуснокислоты Na). В. Уфимцев

**9541 П.** Серые триазокрасители (Colorants trisazoïques gris) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1098872, 23.08.55 [Teintex, 1956, 21, № 2, 149 (франц.)]

Азокрасители общей ф-лы:  $R-N=N-R'-N=N-N-R''-N=N-N-R'''$  ( $R$  — остаток 1-амино-8-нафтолсульфокислоты,  $R'$  и  $R''$  — фенил или нафтил, могущие содержать сульфогруппы,  $R'''$  — остаток 2-амино-8-нафтолсульфокислоты или 1-амино-7-нафтолсульфокислоты или их производные) получают в результате следующих операций: а) сочетания производного диа-

зотированной 1-амино-8-нафтолсульфокислоты с амином бензольного или нафталинового ряда, способного сочетаться в пара-положении к аминогруппе, б) диазотирования полученного аминосоединения, в) сочетания диазосоединения с амином бензольного или нафталинового ряда, содержащим сульфогруппы и способным сочетаться в пара-положении к аминогруппе с образованием аминодиазокрасителя, г) диазотирования этого последнего и для сочетания полученного диазосоединения в щел. среде с 2-амино-8-нафтолсульфокислотой или 1-амино-7-нафтолсульфокислотой или их производными. Эти красители дают на волокнах целлюлозы или регенерированной целлюлозы зеленовато-серые, легко вытравляемые и очень прочные к свету, окраски. О. Славина

**9542 П.** Способ получения растворимых в воде медьсодержащих дис- и полназокрасителей. Пфитцер, Бауман (Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher kupferhaltiger Dis- und Polyazofarbstoffe. Pfitzner Helmut, Baumann Hans) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 930770, 25.07.55

Растворимые в воде Cu-содержащие дис- и полназокрасители получают окислительным омеднением ортомоазокрасителей, по герм. пат. 807289, с тем отличием, что применяют в качестве исходных азокрасителей общей ф-лы  $A-(N=N-Z-)_n-N=N-B-OH$  ( $A$  — 1-валентный остаток бензольного или нафталинового ряда,  $Z$  — 2-валентный остаток бензольного или нафталинового ряда, в котором азогруппы находятся в пара-положении друг к другу;  $n=1, 2$  или  $3$ ;  $B-OH$  есть 1-валентный остаток ароматич. монооксисоединения бензольного или нафталинового ряда или енола, связанный с азогруппой в орто-положении к оксигруппе; в молекуле красителя содержится всего 2—6 сульфогрупп, а в остатках  $A$  и  $Z$  в орто-положениях к азогруппам не содержится окси-, метокси-, амино- или карбоксильных групп), которые смешивают в нейтр. или слабокислой среде с приблизительно эквивалентным кол-вом растворимой в воде Cu-соли и обрабатывают  $H_2O_2$ . Получаемые азокрасители пригодны для окраски кожи, а также волокон регенерированной и природной целлюлозы. Водн. р-р 13,9 ч. 4-аминоазобензол-4'-сульфокислоты и 3,5 ч.  $NaNO_2$  вводят при  $0^\circ$  в 20 ч.  $HCl$  (к-та), полученное диазосоединение приливают при  $0^\circ$  к водн. р-ру 17 ч. 2-нафтол-3,6-дисульфокислоты (I) и 15 ч. соды, выделяют полученный красный дисазокраситель и вновь растворяют в 2000 ч. воды при  $50^\circ$ , прибавляют 14 ч.  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  и 20 ч. кристаллич. Нацетата и в течение  $\sim 90$  мин. приливают 150 ч. 3,4%-ной  $H_2O_2$ , высаливают при кипении 500 ч.  $NaCl$  и отфильтровывают из тепплой массы 23 ч. Cu-содержащего дисазокрасителя, окрашивающего кожу в прочный фиолетовый цвет. Аналогично получают Cu-комплексы следующих азокрасителей (приведены состав красителя до окислительного омеднения и цвет выкраски Cu-комплекса полученного красителя на коже; первое, входящее в состав красителя, соединение предварительно диазотируется, диазотирование полученных аминазосоединений показано стрелкой): 4-аминоазобензол  $\rightarrow$  I, фиолетовый; 2,3'-диметил-4'-аминоазобензол  $\rightarrow$  I, фиолетовый; 4-аминоазобензол-4'-сульфокислота  $\rightarrow$  1-фенил-3-метилпиразолон-5, бордо-красный; сульфаниловая к-та (II)  $\rightarrow$  1-нафтиламин-6-(III) [или-7-сульфокислота (IV) или смесь их]  $\rightarrow$  I, чистый синий; II  $\rightarrow$  1-нафтиламином (V)  $\rightarrow$  I, красновато-синий, л-нитроанилин  $\rightarrow$  III (или IV)  $\rightarrow$  1-нафтол-4,8-дисульфокислота (VI) (или I), зеленовато-синий; анилин-2,5- (или-2,4)-дисульфокислота  $\rightarrow$  V  $\rightarrow$  I, чистый синий; 2-нафтиламин-5,7-дисульфокислота  $\rightarrow$  м-толуидин  $\rightarrow$  1-ацетиламино-8-нафтол-3,6-дисульфокислота, темно-синий; III  $\rightarrow$  III  $\rightarrow$  VI, сине-зе-

ленный; 2-нафтиламин-6,8-дисульфокислота → V → I, зеленовато-синий; 4-аминодифениламин-2-сульфокислота → смесь III + IV → I → VI (или I), серо-синий; II → смесь III + IV → V → I, сине-черный; 2-(4'-аминофенил)-6-метилбензотриазол → смеси III + IV → VI, темно-зеленый; 4-нитро-3'-аминостильбен-2,2'-дисульфокислота → смесь III + IV → диазотирование → VI, оливковый.

В. Уфимцев

**9543 П.** Способ получения медьсодержащих трисазо-красителей (Verfahren zur Herstellung eines kupferhaltigen Trisazofarbstoffs) [Sandoz A.-G.]. Швейц. пат. 296907—296912, 1.05.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 26, 6143 (нем.)]

Доп. к швейц. пат. 294698. См. РЖХим, 1955, 32934. Трисазокрасители получают сочетанием бис-диазотированного дианизида со следующими в-вами: а) 1-нафтол-3,8-дисульфокислотой и 1-фенилазо-2-амино-5-нафтол-7-сульфокислотой (I), б) 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислотой и I, в) 1-бензоламино-5-нафтол-7-сульфокислотой и 1-фенилазо-2-амино-5-нафтол-2',5',7-трисульфокислотой (II), г) 2-фениламино-5-нафтол-7-сульфокислотой и II, д) 2-ацетиламино-8-нафтол-6-сульфокислотой и 1-фенилазо-2-амино-5-нафтол-3',7'-дисульфокислотой (III) и е) 2-ацетиламино-5-нафтол-7-сульфокислотой и III. Полученные трисазокрасители переводят в их Cu-комплексы, синие растворимые в воде порошки, окрашивающие волокна хлопка и регенерированной целлюлозы в темно-синие цвета с хорошими прочностями к свету, стирке и воде.

В. Уфимцев

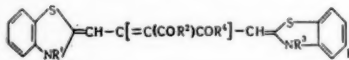
**9544 П.** Получение красителей азинового ряда для шерсти (Manufacture of wool dyestuffs of the azine series) [Farbwerke Hoechst A.-G. vorm. Meister Lucius, und Brüning]. Англ. пат. 727466, 6.04.55

Коричневые азиновые красители для шерстяных волокон общей ф-лы (I) (бензольное ядро Z может содержать в качестве заместителей галоид, алкил, алкоксил или сульфогруппу) получают конденсацией 1 моля 3,5,3',5'-тетранитробензофенона, содержащего в 4,4'-положениях галоид или алкоксил, с 2 молями 2,6-диаминодифениламин-4-сульфокислоты и обработкой полученного продукта для замыкания азинового кольца щелочью при 70—100°. Приведены примеры конденсации 4,4'-дихлор-3,5,3',5'-тетранитробензофенона с 2,6-диаминодифениламин-4-сульфокислотой и ее 4'-метил-, 2'-хлор-, 2'-метокси- или 4'-сульфопроизводными.

В. Уфимцев

**9545 П.** Цианиновые красители. Фрай, Ли (Cyanine dyes. Fry Douglas James, Lea Bernard Alan) [Ilford Ltd]. Пат. США 2723267, 8.11.55

Патентуются основания цианиновых красителей общей ф-лы (I) (R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> и R<sup>3</sup> — алкилы с ≤ 4 атомами С;



R<sup>4</sup> — алкил или алкоксил, содержащие ≤ 4 атомов С) и их производные, у которых бензольные ядра содержат 1 или 2 заместителя следующих типов: алкил или алкоксил, содержащие до 4 атомов С, фенил, Cl или Br.

В. Уфимцев

**9546 П.** Красители, способы их получения и промышленного применения. Робен (Nouvelles matières colorantes, procédés pour leur fabrication et leurs applications industrielles. Robin Jean) [Cie

Française des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1090115, 28.03.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 3, 552 (франц.)]

Конденсируют ароматич. орто- или пери-дикарбоновую к-ту с ароматич. тетраамином, в котором две NH<sub>2</sub>-группы находятся в орто-положении к двум другим NH<sub>2</sub>-группам.

О. Славина

**9547 П.** Соединения, образующие краситель (Copulants chromogènes) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1089328, 16.03.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 3, 553 (франц.)]

Соединения, пригодные для получения красителей, получают, обрабатывая соответствующий индазолон-5-сульфамид подходящим эфиром хлормуравьиной к-ты для введения карбалкоксигруппы в положение 2 индазольного кольца.

О. Славина

**9548 П.** Составы, содержащие фиолетовый кристаллический, способ их получения и применения. Кларк, Драутц (Composition de violet cristallisé, son procédé de préparation et ses utilisations. Clarke Wallace G., Drautz Walter G.) [General Aniline & Film Corp.]. Франц. пат. 1105211, 29.11.55 [Peintures, pigments, vernis, 1956, 32, № 4, 326 (франц.)]

Водную дисперсию, содержащую по крайней мере 30% фиолетового кристаллич., пропускают по подвижной поверхности, достаточно нагретой, чтобы содержание влаги в дисперсии уменьшилось в короткий промежуток времени до величины, меньшей 2%. Состав получают в форме сухого порошка.

О. Славина

См. также: Азокрасители 8010, 8014, 8147. Меропянины 8054. Гидрофобные красители 8650. Обзор китайских работ 7045

## КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редакторы О. В. Мамеева, А. И. Матеецкий

**9549.** Придание хлопковому волокну новых свойств путем химической обработки. Фишер (New cotton properties through chemical research. Fischer C. H.), Text. Res. J., 1955, 25, № 1, 1—11; Text. J. Australia, 1955, 30, № 4, 422, 424—426, 428, 430—433 (англ.)

Перечислены некоторые хим. способы придания хлопковому волокну новых свойств. Рассмотрен вопрос об изменении хим. или физ. свойств хлопкового волокна для получения желаемого качества готовой продукции. К таким свойствам относятся: структура целлюлозы, степень кристалличности, наличие поперечных связей между макромолекулами целлюлозы, форма и размер волокна, неравномерность волокна, а также влияние вводимых в молекулу целлюлозы хим. групп. При обработке хромовокислым свинцом волокно становится более устойчивым к разрушающему действию солнечного света, при обработке уксусным ангидридом повышается устойчивость хлопка к нагреванию, гниению и действию к-т. Обработка этиламиноом повышает удлинение хлопкового волокна и его реакционную способность. Аминированный хлопок (действие аминоэтил-сульфокислоты) более восприимчив к красителям и обладает повышенной реакционной способностью. Карбоксиметилированный хлопок (действие хлоруксусной к-ты) более реакционноспособен и растворим в воде. При действии акрилонитрила и пропиолактона хлопок приобретает повышенную восприимчивость к красителям и повышенное сопротивление к нагреванию и гниению.

З. Панфилова



9550. Цианоацелирование хлопка. Лупандин К. К., Текстильная пром-сть, 1955, № 11, 60—61 Обзор. Библ. 2 назв. В. М.

9551. О химическом составе некоторых лубяных волокон. Людтке (Über die chemischen Komponenten einiger Bastfasern und ihre Beziehungen zueinander. Lüdtkе Mах), Melliand Textilber., 1955, 36, № 8, 763—765 (нем.)

Выполнен хим. анализ ряда образцов лубяных волокон: китайского рами, зеленого луба льна, конопля, джута, кенафа и сизаля. По содержанию целлюлозы, кисланы и лигнина (в %) волокна подразделяются на четыре группы: 1) рами (соответственно 72,8; 2,4; 1,3), 2) лен и конопля (64,7—63,1; 3,7—3,0; 4,1), 3) джут и кенаф (50,9—54,3; 10,5—11,7; 13,3—10,9), 4) сизаль (61,8; 17,5; 9,3). На такие же группы подразделяются эти волокна по другим свойствам (длина и толщина элементарных волокон, прочность на разрыв). Это позволяет классифицировать неизвестные лубяные волокна по одному из признаков. Л. Бельский

9552. Технология жестких волокон. Госсене (Technologie der fibres dures. Goossens Marcel), Ind. text., 1955, № 829, 889—896 (франц.) Обзор свойств волокон, получаемых из листьев, стеблей и плодов растений (ботанич. и технико-экономич. характеристики, данные хим. анализа, описание физ. и технологич. свойств). Начало см. РЖХим, 1956, 69609. Л. Бельский

9553. Количественное разделение шерсти и искусственных целлюлозных волокон. Керен (Die quantitative Trennung von Wolle und Chemiefasern auf Basis Zellulose. Kehren M.), Z. ges. Textilind., 1955, 57, № 19, 1226—1230, 1233—1234; SVF Fachorgan Textilveredlung, 1956, 11, № 1, 10—23 (нем.)

Для колич. определения искусств. целлюлозных волокон и шерсти в изделиях из смеси этих волокон предлагается растворять шерсть в р-ре КОН, который растворяет искусств. целлюлозные волокна в меньшей степени, чем р-р NaOH. Предварительно очист., обработанную смесью петр. и этилового эфиров (1:1) и доведенную до постоянного веса (при 105°) пробу материала (4—5 г) кипятят в колбе с обратным холодильником с 50-кратным объемом 0,3 н. р-ра КОН в течение 15 мин. для растворения шерсти. После 5-минутного охлаждения на воздухе содержимое колбы фильтруют через тигель со стеклянным фильтром № 2, остаток промывают большим кол-вом воды, нейтрализуют 1%-ным р-ром уксусной к-ты, промывают, отжимают на фильтре и высушивают при 105° до постоянного веса. Полученный абсолютно сухой вес целлюлозных волокнистых материалов умножают на 1,03, для внесения поправки на растворимость этих волокнистых материалов в р-ре КОН. При определении кол-ва шерсти по остатку после 2-часового растворения в р-ре H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> получают большие отклонения от действительного, чем при определении по растворению шерсти в р-ре КОН. Н. Соколова

9554. Изучение строения и механизма распада фибрина шелка. 1. Растворение фибрина в разбавленных растворах кислот. Сасаки, Накаиси, Хаяси (絹織物の構造及びその崩壊機構について. 1. フライインの稀酸に依る溶出. 佐々木周都, 中西正喜, 林勝哉), 日本農藝化学会誌, Нихон ноэй гакаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1954, 28, № 8, 657—661 (япон.; рез. англ.)

Исследование кинетики растворения фибрина в разбавленных р-рах к-т (2—5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 98°, 1—3% HCl при 98° и 3% HCl при 70°) позволило сделать вывод, что в волокне содержатся три компонента, отличающиеся различной доступностью действию к-т. Скорость растворения определяется рядом факторов, но главное

значение имеют скорость гидролиза пептидных связей и скорость набухания или диффузии образующихся полипептидов. Растворение фибрина может рассматриваться, как р-ция первого порядка. Исходя из этого были рассчитаны для всех трех компонентов фибрина (кристаллич., полукристаллич. и аморфного) константы скорости растворения, энергии активации (8700 кал; 17 700 кал; 20500 кал соответственно), а также содержание отдельных компонентов (22,5—51,2%, 38,0—17,3%, 39,5—31,5% соответственно). М. Корчагин

9555. Исследования пожелтения и побурения отваренного шелка. Часть I. Определение степени пожелтения и побурения. Часть II. Влияние различных способов обескеления шелка на степень его пожелтения и побурения. Мияока, Симидзу (練絹の黄褐變に関する研究. 第1報. 練絹の黄褐變度測定について. 第2報. 精練方法を異にした練絹と黄褐變度との關係. 宮岡宇一郎, 清水融), 纖維學會誌, Санъи гакаку кайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1955, 11, № 4, 209—217 (япон.; рез. англ.)

I. Определены величины пропускания света для р-ра тирозина, подвергнувшегося действию УФ-лучей, и величины отражения света для отваренного шелка, также подвергнутого действию УФ-лучей. На основе полученных данных разработан метод определения склонности к пожелтению и побурению, проявляющейся у отваренного шелка при хранении на воздухе. По этому методу образцы шелка облучают УФ-лучами в течение 1 и 48 час. и затем с помощью спектрофотометра измеряют величины отражения света шелком при длинах волн 380 и 480 мμ.

II. У образцов шелковых тканей, отваренных при различных условиях, была определена склонность к пожелтению и побурению. Установлено, что она может быть уменьшена, если в отварочную ванну вводить восстановители. Имеется связь между склонностью шелка к пожелтению и побурению и разрушением пептидных цепей фибрина при отварке шелка, особенно, при высоких значениях pH варочной жидкости. Отварка не способствует последующему пожелтению и побурению шелка, если она производилась при величинах pH, близких к изоплектрич. точке фибрина при добавлении восстановителей. М. Корчагин

9556. Стабилизация изделий из полиэфирных волокон. Марвин, Карани (Stabilisation of structures made from polyester fibres. Marvin D. N., Carlene P. W.), Text. Manufacturer, 1955, 81, № 969, 492—494; Hosiery Times, 1955, 28, № 317, 55, 57, 59 (англ.)

Полиэфирное волокно терилен обладает высокой устойчивостью при сухом нагревании (не изменяются крепость и цвет), что имеет большое значение в процессах стабилизации. Пряжа и ткань из филаментарных нитей дают большую усадку при высоких t-рах. Так, пряжа в свободном состоянии в кипящей воде садится на 7%, а при 200—230° — на 20%. Стабилизацию размеров ткани проводят при t-рах на 30—40° выше применяемой в последующих обработках. При этом ткань приобретает также несминаемость и жесткость (может быть уменьшена механич. обработкой или же обработкой р-ром NaOH), а также уменьшается ее сродство к красителям. В отличие от нейлоновых, ткани из филаментарного волокна терилен не могут быть стабилизированы обработкой паром низкого давления или кипящей водой. Применение пара высокого давления не рекомендуется, так как при этом происходит повреждение волокна вследствие его гидролиза. Штапельные пряжа и ткань из терилена дают значительно меньшую усадку (меньше 1% в кипящей воде и ~ 4—5% при 200°), чем филаментарные, вследствие чего стабилизацию для них не применяют. Описана аппаратура для стабилизации тканей, чулочных и трикотажных изделий. О. Славина

9557. Повышение сродства к красителям мертвых волокон хлопка. Шён (Affinitätsverbesserung von toter Baumwolle. Schön Wolfgang), Textil- und Faserstofftechnik, 1955, 5, № 2, 123—124 (нем.).

Мертвые волокна (МВ) хлопка закрашиваются в различной степени различными красителями, а некоторыми не закрашиваются совсем. Предварительная обработка ткани или пряжи катионактивными препаратами, напр., вофафикс LA, вофафикс WWS, повышает сродство МВ к красителям, но снижает прочность окраски к трению и не дает особого эффекта при аппаратном крашении. Значительное повышение сродства МВ хлопка достигается применением при отварке вспомогательного в-ва бейхmittel MS (Beuchmittel MS) в кол-ве 4—6% при содержании щелочи 2—3%. Без предварительной обработки МВ хлопка хорошо закрашиваются основными красителями по протраве, сернистыми и некоторыми кубовыми красителями.

З. Панфилова

9558. Исследование токсичности окрашенных хлопчатобумажных тканей. Краузе, Бронис (Badania nad toksycznością barwionych tkanin bawełnianych. Krauze Stanisław, Bronisz Halina), Roczn. Państw. zakł. hig., 1955, 6, № 1, 1—22 (польск.; рез. русск., англ.).

В отличие от тканей, окрашенных сернистыми красителями, ткани, окрашенные холодными красителями, в ряде случаев вызывают раздражение кожи. Это вызывается, по-видимому, красителем, образующимся на волокне при сочетании производных азотистых соединений для ледяного крашения, при этом наиболее сильно действуют основания KB, GP, GC (дающие при сочетании красное и вишневое окрашивание), слабее действуют основания B и RJ (образующие синие и голубые красители). В-ва, применяемые при отделке тканей (пептон G, мыло Монополь, турецкое масло), не обладают кожно-раздражающим действием.

Л. Песин

9559. Исследование химически модифицированного шелка. Часть 3. О поведении при крашении фибрина шелка, обработанного формальдегидом. Оку, Симидзу (絹の品質の化学的強化改善に関する研究. 第3報. フォルマール化絹の染色性について. 奥正巳, 清水周), 纖維學會誌, Санъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1954, 10, № 9, 416—418 (япон.; рез. англ.).

Обработанный формальдегидом фибрин шелка по сравнению с необработанным обнаруживает несколько меньшее сродство к кислотным, основным и прямым красителям. Определение растворимости в щелочах, предела прочности и удлинения при разрыве показало, что обработанный формальдегидом фибрин мало повреждается в щел., красильных ваннах при крашении ледяными, кубовыми и сернистыми красителями, которые могут быть использованы для прочного крашения шелка при условии его предварительного модифицирования формальдегидом. Часть II см. РЖХим, 1957, 2190.

М. Корчагин

9560. Борьба с разнооттеночностью ткани. Базилев С. А. (消滅織物の色澤差異. 勃傳立夫 С. А.), 中國紡織, Чжунго фанчжи, 1955, № 22, 48 (кит.); Текстильная пром-сть, 1955, № 5, 41 (русск.).

Найдено, что разнооттеночность шерстяных тканей (кромок темнее или светлее середины ткани) образуется на сушильно-ширильной машине при сушке с остановкой машины. Лучшим способом предупреждения разнооттеночности является регулирование скорости сушильной машины с учетом достижения нормальной влажности ткани.

О. Славина

9561. Действие хлора на окрашенные нейлоновые волокна. Дейвидсон, Престон (The effect of chlorine on dyed nylon. Davidson A. N.,

Preston R.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, 71, № 5, 235—240, 241—243 (англ.).

При хлорировании тканей из нейлона (I) окраски изменяют свой цвет, причем особенно сильно в случае сухого хлорирования. Окраски на шерсти устойчивы к хлору. Установлено, что при сухом хлорировании шерсти образуется HCl, которая полностью удаляется щел. р-рами. В отличие от этого I более прочно связывает хлор, который р-ром  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  удаляется не полностью; удержанная часть хлора может быть извлечена р-ром  $\text{NaHSO}_3$ . Снижение вязкости р-ра I в м-крезоле, вызываемое хлорированием, пропорционально падению прочности волокна. Присутствие шерсти в смесях с I уменьшает повреждения I. Окраски хромлирующимися красителями на I сравнительно устойчивы к хлорированию.

В. Штупер

9562. О крашении пряжи. Касуэла (Notes on package dyeing. Caswell Ernest), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, 44, № 17, 561—565 (англ.). См. РЖХим, 1956, 48402.

9563. Крашение шерсти. Доловач (Bojadsanje vune. Dolovack Bozena), Tekstil, 1956, 5, № 6, 436—442 (сербо-хорв.; рез. нем., англ., франц.).

Способность шерсти окрашиваться зависит от ее хим. природы и механич. структуры волокна, а также от хим. строения красителей. Подробно обсуждается значение каждого из этих факторов для процесса крашения и уделяется особое внимание отношению шерсти к металлосодержащим красителям. К. Маркузе

9564. Преимущества трикотажа для верхней одежды из окрашенной пряжи. Блор (Better outerwear knitting with plant-dyed yarns. Blore James H.), Text. World, 1955, № 4, 132—133 (англ.).

Произ-во трикотажа для верхней одежды из окрашенной в пакетках пряжи имеет ряд преимуществ, в том числе увеличение производительности, большее разнообразие рисунков. Описано оборудование для крашения пряжи кубовыми красителями. Для облегчения последующей переработки пряжи в красильные ванны вводят смягчающие в-ва. Цикл крашения продолжается 2—5 час. в зависимости от глубины оттенка.

О. Славина

9565. Крашение и отделка тканей из полиакрилонитрильных волокон. Мюллер (Ueber Stückfärberei und Ausrüstung von Polyacrylnitrilgeweben. Müller J.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1954, 9, № 12, 604—610 (нем.).

Указано, что возможен однованный процесс, в котором ткань плюсюют р-ром кислотного красителя (K), содержащим сульфат меди и в-во, выделяющее к-ту, а затем запаривают. Осуществлен процесс, при котором ткань обрабатывают конц. р-ром сульфата меди, плюсюют р-ром кислотного K и запаривают под давлением. Обычная сушка в этом случае недостаточна. Окраски при таком способе несколько слабее и тусклее, чем обычно. Возможен также новый способ кубового крашения при обычных т-рах, аналогичный крашению антразолевыми K. Эти K являются натриевыми солями сульфатов, а потому гидрофильны. Придание им сродства к полиакрилонитрильным волокнам возможно путем использования органофильных солей, образующихся из этих K непосредственно в красильной ванне при введении в нее органич. оснований, и особенно аминов, содержащих одновременно алифатич. и ароматич. остатки. В отличие от натриевых солей, какими являются исходные K, они нерастворимы и удерживаются в р-ре непеногенными эмульгаторами с добавкой поливинилпирролидона. Если в ванну введены все необходимые компоненты, окраски получаются более глубокими, чем когда ванна с т-рой 85—95° содержит только антразолевым K и эмульгатор, а амин вводится малыми

порциями. Смазывающие в-ва способствуют окрашиванию. Дальнейшая обработка и проявление окрасок возможны разными методами, из которых рекомендуется метод с запариванием. Так как глубокие окраски при таком способе не получаются, рекомендовано для усиления окрашивания применять плесование р-ром К с последующим пропуском через ванну с амином и амбулятором (несколько проходов). Отмечен новый метод фиксирования, состоящий в нагревании тканей в течение 1—2 мин. до 180°. Предыдущее сообщение см. РЖХИМ, 1956, 40941. В. Штупер 9566.

Крашение металлосодержащими красителями со слабодиссоцирующими свойствами. Кеплер (Über das Färben mit schwachsauren Metallkomplexfarbstoffen. K e p l e r R.), Textil-Praxis, 1956, 11, № 3, 270—274 (нем.; рез. англ., исп., франц.)

Исследовался процесс крашения шерсти металлокомплексными соединениями красителей, не содержащих сульфогрупп (типа цибановых, иргаланов и ортоланов). Определено влияние изменения рН шерсти и ванны в процессе крашения этими красителями из р-ров, содержащих аммониевые соли или свободную уксусную к-ту. Отмечается влияние содержания бикарбонатов в воде на протекание процесса крашения. Для выявления степени повреждения волокна, помимо определения растворимости шерсти в к-тах и щелочах, необходимо также определять изменение в содержании цистина и растворимости шерсти в мочевинобисульфитном р-ре. К. Маркузе

9567. Субстантивные светопрочные медные комплексы красителей. Вебер (Die substantiven lichtechten Kupferkomplexe. W e b e r F r a n z), Prakt. Chem., 1954, 5, № 12, 283 (нем.)

В дополнение к опубликованному ранее (РЖХИМ, 1956, 66260) списком субстантивных светопрочных красителей (фирмы Giba и Bayer), представляющих собой медные комплексы, приведены списки аналогичных красителей фирм Sandoz и Geigy. Содержания меди в красителях определяет особенности их применения и свойства: чувствительность к щел. среде и к продолжительному кипячению, недопустимость применения производных алифатич. аминов (трилон А и В, корригон, аквамолин и т. д.) для смягчения воды, отсутствие снижения светопрочности после обработки окрашенных тканей меламиноформальдегидной смолой для придания несминаемости. Н. Василевская

9568. Непрерывное крашение хлопчатобумажных тканей кубовыми красителями. Гриссер (Continuous vat dyeing of cotton fabrics. G r i e s s e r R. H.), Text. J. Australia, 1955, 30, № 10, 1267—1269 (англ.) Обзор. О. С.

9569. Об изменении окрасок кубовыми и нерастворимыми азокрасителями при последующей мыльной обработке. Йоссе (Ueber die Veränderung von Küpen- und Naphtolfärbungen beim nachträglichen seifen. J o s s e K.), S. V. F. Fachorgan Textilveredlung, 1953, 8, № 9, 393—398; № 10, 444—451 (нем.)

Горячая мыльная обработка окрасок кубовыми и нерастворимыми азокрасителями улучшает их оттенок и светопрочность. Чрезмерная длительность или слишком высокая т-ра обработки вызывают потемнение и матовость, а также снижают прочность к трению искусств. и полиамидных волокон, что объясняется укрупнением частиц красителя и отложением их на поверхности волокон. Найдено, что конденсация красителя в щел. среде больше, чем в дистилл. воде, и отсутствует в органич. р-рителях. Для азокрасителей конденсация наблюдается лишь при действии на выкраски влажной и горячей обработки. Спектроскопич. исследования и элементарный анализ не обнаружили никаких изменений в молекуле красителя при конденсации. Предполагают, что большое изменение оттенка

у этих красителей после горячей мыльной обработки происходит за счет изменения степени поляризации молекулы красителя. Э. Геренштейн

9570. Достижения в крашении и печатании тканей кубовыми красителями. (Progrès réalisés dans la teinture et l'impression et colorants de cube. —), Ind. text., 1956, № 830, 59—65 (франц.)

Обзор. О. С. 9571. Получение нерастворимых азокрасителей на волокне. Дирке (Procédé modifié d'obtention sur la fibre de colorants azoiques insolubles. D i e r k e s G.), Rayonne et fibres synthét., 1953, 9, № 7, 33, 35, 37, 39, 41, 43, 44 (франц.); Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1953, № 7, 365—369 (нем.)

Описаны способы применения красителей сольноафтолов, представляющих собой растворимые в воде порошки, состав которых не известен. Возможно, что это смеси легко растворимых азотолитов и метасиликатов. По субстантивности и оттенку различные сольноафтолы не отличаются от азотолов. Ими можно красить шерсть, полушерсть и ацетатное волокно. Для крашения ацетатного шелка, нейлона и перлона применяют оффакеты: смеси азотолов, ароматич. аминов и в-в, способствующих сочетанию. О. Славина

9572. Улучшение прочности к трению окрашенных азотолитами вискозных тканей. Влияние последующей обработки. Кодзима, Такагаки (ナフトール染色の摩擦堅牢度増進法. 後処理助劑の効果. 小島 彌一, 高垣 文利), 東洋レーヨン株式会社集報, Toё раён кабусики кайся сиюхо, Scient. Repts Toyo Rayon Co., 1955, 10, № 3, 111—115 (япон.; рез. англ.) Изучалось влияние последующей обработки различными в-вами на прочность к трению окрасок азотолитами на вискозных тканях. Наиболее эффективной оказалась эмульсия сополимера акрилонитрила и бутадиена (торговое название латекс-Нусар) в кол-ве 1—3% от веса ткани, считая на сухое в-во. Добавление пластификатора необходимо для улучшения туше ткани. Действие эмульсии усиливается отделкой смолами и мыльной обработкой. О. Славина

9573. Переработка и крашение волокна викара. Биллингс (Vicara its processing and dyeing. B i l l i n g s L y m a n), Mod. Text. Mag., 1956, 37, № 1, 60—61 (англ.)

Обзор свойств и методов крашения белкового волокна викара, а также крашения смесей его с другими волокнами — шерстью, хлопком, вискозой, орлоном, акрилом, дакроном. О. Славина

9574. Крашение смесей синтетических волокон с другими волокнами. Вюрц (Über neuere Erkenntnisse und Erfahrungen beim Färben von Mischungen aus synthetischen Fasern und anderen Spinnstoffen. W ü r z A l b r e c h t), Melliand Textilber., 1956, 37, № 3, 301—306 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор по крашению смесей полиамидных, полиакрилонитриловых и полиэфирных волокон с шерстью, шелком, целлюлозным и ацетатным волокном. Библ. 19 назв. О. Славина

9575. Получение, свойства и методы крашения орлона. Тведе (Orlon. Fremstilling og egenskaber, med soerligt henblik pa farveritekniske forhold. T v e d e M.), Tidsskr. tekstiltekn., 1955, 13, № 2, 21—28 (дат.; рез. англ.)

Дан обзор способов получения и свойств орлона. Перечислены существующие виды орлона и подробно описаны методы очистки, отбеливания и крашения волокна. Указано применение для отбеливания хлорита Na, а для крашения — дисперсных ацетатных красителей, кислотных красителей в присутствии  $\text{Sn}^{4+}$ -ионов или интенсификаторов-носителей, основных, кубовых и нерастворимых азокрасителей. Рассмотрено также



крашение смесей орлона с другими волокнами и отделка изделий из орлона. О. Славина

**9576. Определение влажности тканей в процессе сушки.** Райнер, Мак (Bestimmung der Restfeuchtigkeit an Warenbahnen bei Trockenmaschinen. Rainer Walter, Mack F.), Melliand Textilber., 1955, 36, № 6, 649—653 (нем.)

Описан способ автоматич. измерения влажности ткани в процессе сушки при помощи прибора, измеряющего электрич. сопротивление. Рассмотрены факторы, влияющие на точность измерения (природа материала, электростатич. заряды, образующиеся на ткани, т-ра и плотность ткани и т. д.). С. Савина

**9577. Текстильные аппреты из искусственных смол.** Татю (Les produits à base de résines synthétiques dans les apprêts textiles. Tatu H.), Rev. prod. chim., 1954, 57, № 1207, 423—427 (франц.)

Описывается применение в качестве текстильных аппретов растворимых и нерастворимых термопластич. смол. Растворимые смолы применяются главным образом в качестве шпихты вместо крахмала, желатины, казеина. К ним относятся: сополимеры стирола с малеиновой к-той, полиакрилат и полиметилакрилат, поливиниловый спирт. Нерастворимые смолы наносят на ткани в виде суспензии. К ним относятся: поливинилацетат, полистирол, поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, сополимер стирола и бутадиена, полимеры эфиров акриловой к-ты, полвакрийонитрил.

С. Савина

**9578. Применение аминокальдегидных смол в аппретировании текстильных изделий.** Смит (Uses of amino-resins in textile finishing. Smith A. R.), Text. Manufacturer, 1955, 81, № 969, 482—488 (англ.)

Обзор по вопросу о получении и свойствах устойчивых аппретов на основе мочевино-, меламино- и этиленмочевиноформальдегидных и других смол. Библ. 29 назв. В. Штупер

**9579. Противоусадочные обработки текстильных тканей.** Матлин, Нюсле (Dimensional stabilization of textile fabrics. Matlin N. A., Nuessle A. C.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 9, part 1, 1729—1739 (англ.)

Описаны различные виды хим. обработок, снижающие способность к усадке вискозных (ВТ), хлопчатобумажных (ХТ) и шерстяных (ШТ) тканей, а также тканей из синтетич. волокон (СТ). Подробно рассмотрен механизм усадки каждого вида тканей. Причиной усадки ВТ и ХТ является их гигроскопичность, так как набухание волокон ведет к увеличению диаметра спиралей, образуемых волокнами в пряже, и следовательно к укорочению пряжи. Кроме того играет роль релаксация внутренних натяжений, приобретенных в технологич. процессах, причем полная релаксация нежелательна в силу того, что полностью релаксированные волокна сильно удлиняются при смачивании. Из противоусадочных обработок (ПО) ВТ и ХТ рассмотрены разнообразные ПО смолами, которые снижают гигроскопичность тканей. Отмечен ряд новых ПО, напр., обработки смолами из циклич. азотсодержащих соединений и  $\text{CH}_2\text{O}$ , не желтеющие и не удерживающие хлора при белинии. Новым является также метод ПО вискозных тканей  $\text{CH}_2\text{O}$  в присутствии водорастворимых эфиров целлюлозы (для снижения летучести  $\text{CH}_2\text{O}$ ) и сильноокислого катализатора. ПО для ШТ, основанные на применении галогенов, окислителей и т. д., разрушают дисульфидные связи в энкикуле и удаляют ее с волокна. Кроме того описаны другие ПО, напр., наиболее обычная обработка ШТ спиртовым р-ром щелочи, обработки ШТ смолами и восстанавителями. Рассмотрен химизм действия  $\text{CH}_2\text{O}$  на ШТ. ПО для СТ является их термофиксация.

В. Штупер

**9580. Каталитическое разложение и окисление целлюлозы.** Парке, Антони, Петрарка, Питокелли (The catalytic degradation and oxidation of cellulose. Parks W. George, Antoni Michael, Petrarca Anthony E., Pitocchi Anthony R.), Text. Res. J., 1955, 25, № 9, 789—796 (англ.)

Фосфорорганические соединения (I), применяемые для придания тканям огнестойкости, каталитически влияют на пиролиз целлюлозы. Они снижают выход легковоспламеняемых смолыстых в-в (СВ) и увеличивают выход обугленного остатка. При кол-вах  $\text{I} \sim 1\%$  к весу ткани снижение выхода СВ близко к 50%, а при кол-вах  $\sim 10\text{--}20\%$  снижение выхода СВ достигает 60%. Предполагается, что тление обугленного остатка затрудняется, если образуется  $\text{CO}$ , а не  $\text{CO}_2$ , так как процесс образования  $\text{CO}$  менее экзотермичен. Исследования I сильно увеличивают отношение  $\text{CO}/\text{CO}_2$ , но определенной корреляции между составом газов и интенсивностью тления не найдено, так что примененные методы не позволяют судить о сравнительной эффективности различных I. В. Штупер

**9581. О реакции между целлюлозой, фосфорной кислотой и мочевиной.** Нюсле, Форд, Хола, Липперт (Some aspects of the cellulose-phosphate-urea reaction. Nuessle A. C., Ford F. M., Hall W. P., Lippert A. L.), Text. Res. J., 1956, 26, № 1, 32—39 (англ.)

Обсуждается механизм р-ции между целлюлозой, фосфорной к-той и мочевиной в процессе придания тканям огне- и водостойкости. Если эта р-ция протекает при т-ре ниже  $170^\circ$  при наличии расплавленной мочевины, основным продуктом является фосфорнокислый эфир Целл —  $\text{O} - \text{PO}(\text{OH})(\text{ONH}_2)$ . Замена мочевины более сложными азотсодержащими основаниями приводит к образованию аналогичных эфиров; основания занимают в этом случае место аммония. В более жестких условиях (т-ра  $>170^\circ$  или большая продолжительность) р-ция усложняется; по-видимому, образуются амидофосфаты целлюлозы, а также продукты ионного обмена Целл —  $\text{O} - \text{PO}(\text{OH})_2$ . Л. Бельский

**9582. Применение бикарбоната натрия в качестве катализатора при отделке тканей мочевиноформальдегидной смолы.** Эндо (重曹觸媒による尿素樹脂加工. 遠藤明太郎), 東洋レーヨン株式会社集報, Тоё рэён кабусики кайся сохю, Scient. Repts Toyo Rayon Co., 1955, 10, № 3, 108—110 (япон.; рез. англ.)

Применение щел. катализатора для превращения в нерастворимое состояние мочевиноформальдегидной смолы при отделке текстильных целлюлозных материалов было предложено Гальярди (Amer. Dyestuff Reporter, 1951, 40, 769). В данном исследовании было найдено, что  $\text{NaHCO}_3$  обладает большой каталитич. силой, но вследствие его слабой щелочности образуется неустойчивое желтое матеиала. О. Славина

**9583. Изучение процесса отделки целлюлозных тканей смолами.** III. Обработка формальдегидом в присутствии аммонийных солей и солянокислого алкамина в качестве катализаторов. Мацудзакки, Янаса (纖維素系織物の樹脂加工に関する研究. 第3報. アンモニウム鹽類及びアルキル. アミン鹽酸鹽を觸媒とする Formaldehyde 處理. 松崎清一郎, 柳瀬敏郎), 纖維學會誌, Сэнья гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1954, 10, № 5, 225—229, 15—16 (япон.; рез. англ.)

Изучалось каталитич. действие  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  и солянокислого диметиламина на процесс взаимодействия ткани из вискозного волокна с  $\text{CH}_2\text{O}$  при различных т-рах и рН. В присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  р-ция начинается при  $60^\circ$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  — при  $80^\circ$ , солянокислого диметиламина — при  $85^\circ$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  — при  $100^\circ$ . Сила каталитич. действия

зависит от состава солей. Показано, что сами к-ты обладают более сильным каталитич. действием, чем их соли. Часть II см. РЖХим, 1956, 72891.

В. Ш. 9584. Устойчивость раствора для аннотирования тканей смолами. Эндо (尿素ホルマリン樹脂浴の安定性. 遠藤明太郎), 東洋レヨン株式会社集報, Тоёрён кауосики кайся сюхо, Scient. Repts Toyo Rayon Co., 1954, 9, № 2, 58—91 (япон.; рез. англ.)

Найдено, что устойчивость р-ра для отделки тканей, содержащего продукт неполной конденсации мочевины с формальдегидом, кислый катализатор и различные добавки, увеличивается при понижении т-ры и конц-ии конденсата и катализатора, добавке поливинилового спирта и приближении pH р-ра к 7.

Л. Песин 9585. Применение полиорганосилоксанов для гидрофобизации тканей. Морель (Emploi des silico-ses par les teinturiers-dégraisseurs pour l'hydrofugation des vêtements. Moré M.), Blanch.-teint., 1956, № 31, 72—76 (франц.)

Приведены практич. указания и рецепты составов для придания тканям водонепроницаемости кремний-органич. соединениями.

А. Жданов 9586. Гидрофобность окрашенного целлюлозного штапельного волокна. Нейендорф (Hydrophobie gefärbter Zellwolle. Neuendorff Karl-Friedrich), Textil- und Faserstofftechnik, 1955, 5, № 12, 673—674 (нем.)

Вследствие увеличения гидрофобности целлюлозного штапельного волокна после крашения сернистыми и прямыми красителями затрудняется его дальнейшая переработка. Для уменьшения гидрофобности предлагается применять авиационные препараты, увеличивающие гидрофильность волокна. Приводится методика определения конц-ии препаратов в отделочных растворах.

А. Волохина 9587. Пропитка джутовых мешков линданом. Маджумдер, Пингале (Impregnation of jute bags with lindane: some physico-chemical aspects. Majumder S. K., Pingale S. V.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (B—C), 14, № 6, B298—301 (англ.)

ДДТ и другие инсектициды при пропитке джутовых мешков не дают полной защиты зерна от насекомых или портят его. Пригодным для этой цели оказался линдан (I), который применяют при 27° в виде водн. эмульсии (в присутствии ацетона и ализаринового масла для стабилизации эмульсии), содержащей 0,3—0,5 г/мл I, с последующей сушкой на воздухе, так как выше 40° I летуч. Полезно снижать средство джута к I добавлением к эмульсии ~0,1% агар-агара или предварительной пропиткой мешков 1%-ным р-ром  $Al_2(SO_4)_3$ .

В. Штудер 9588. Термическая обработка тканей из шерсти, хлопка, искусственного шелка и других волокон. Дунглер (Traitement thermique des tissus en laine, coton, rayonne et autres fibres. Dugler Julien), Rev. gén. teint. impress. blanc. apprêt, 1953, 30, № 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 (франц.)

9589. Применение соли в крашении текстильных материалов. Гаррис (Developments in the use of salt in the textile-dyeing industry. Harris William W., Jr), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, 44, № 18, 619—624 (англ.)

Даны характеристики применяемого в крашении NaCl в виде каменной, выпарной и очищ. соли. Рекомендуется пользоваться рассолами. Приведены схемы механич. и автоматич. оборудования для приготовления рассолов. Дана характеристика сульфата натрия (глауберовой соли) и соли марки TNA-5, применяемой в кислых красильных ваннах. Указывается, что TNA-5 повышает яркость, прочность и чистоту окрасок на хлопке и искусств. шелке, особенно при крашении

прямыми и нерастворимыми азокрасителями. Для очистки рассолов рекомендуется применять препарат «Keulex». Кратко рассмотрены вопросы применения глауберовой соли в промывке шерсти и в крашении ее кислотными красителями. В крашении глауберова соль может быть заменена поваренной в соотношении 1:4.

В. Мухин 9590. Использование пектина тамариндовых зерен в текстильной промышленности. Савур (Utilization of tamarind seed «pectin» in textile industries. Savur Gopal Rao), Indian Text. J., 1955, 65, № 777, 547—549, 561 (англ.)

Обзор по применению пектина тамариндовых зерен для шпикования хлопка, искусств. шелка и джута, а также в пищевой, фармацевтич., резиновой и кожевенной пром-сти, в произ-ве масел и пластмасс и в качестве клеящего в-ва. Библ. 80 назв. Начало см. РЖХим, 1956, 48389.

Н. Абрамова 9591. Фосфорнокислые соли и их применение в текстильной промышленности. Крёмер (Phosphate und ihre Verwendung in der Textilveredlung. Kroe-mer Frithjof), Prakt. Chem., 1955, 6, № 7, 180—182 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 44580.

9592. Применение цианамиды и его производных в текстильной промышленности. Форнелли (Gli impieghi della cianamide e dei suoi derivati in chimica tessile. Fornelli Domenico), Tintoria, 1954, 51, № 5, 161—166 (итал.)

Продолжение обзора. Библ. 76 назв. Предидущее сообщение см. РЖХим, 1956, 62887.

О. Матвеева 9593. Применение цветных реакций для определения повреждения шерстяного волокна. Робинье, Руссо (Tests colores isofibres. Daltération de la laine. Robinet M., Rousseau L.), Teintex, 1953, 18, № 3, 155, 156, 159 (франц.)

9594. Определение вязкости растворов нитратов целлюлозы. Робард (Fluiditeitsmetingen aan cellulose-oplossingen volgens de nitratemethode. Robaard F. H.), Chem. Weekbl., 1954, 50, № 17, 297—307 (голл.)

Целлюлозные материалы, обработанные искусств. смолами, напр., для несминаемой отделки, не растворимы в медноаммиачном р-ре и купригетиллендиамине. Для определения вязкости р-ров таких целлюлоз (II) применяют нитрование Ц и измерение вязкости р-ров нитрата Ц. Нитрующую смесь получают смешением при охлаждении 1 мл 90%-ной азотной к-ты и 404 г  $P_2O_5$ ; 250 мг материала нитруют 15 мл нитрующей смеси 1,5 часа при т-ре ~20°. Нитрат Ц промывают на стеклянном фильтре водой, 0,5%-ным р-ром соды и опять водой и сохраняют под метанолом. Р-ры для измерения вязкости готовят раствором 250 мг сухого нитрата Ц из искусств. шелка или 50 мг нитрата Ц из ситца в 100 мл бутилацетата. Относительная текучесть  $\varphi_r = v_0/v$ , где  $v_0$  — вязкость р-рителя,  $v$  — вязкость р-ра нитрата Ц, измеренные вискозиметром Оствальда. Даны таблицы для перевода  $\varphi_r$  р-ра нитрата Ц в бутилацетате в  $\varphi_r$  медноаммиачного р-ра Ц.

К. Герцфельд 9595. Применение регистрирующего спектрофотометра в текстильной промышленности. Соланки (The recording spectrophotometer in service of the textile chemist. Solanki U. V.), Indian Text. J., 1955, 66, № 783, 164—168 (англ.)

Описана усовершенствованная модель регистрирующего спектрофотометра General Electric (380—700 мμ), для измерения в отраженном и проходящем свете. Скорость записи — 54 в 140 сек. Запись осуществляется в ординатах 0—100%, 0—20%, lg 1/T, lg (lg 1/T) и lg (1—R)<sup>2</sup>/2R. Прибор применяется для контроля

процессов крашения, измерения цвета и определения светопрозрачности. Л. Бельский

**9596.** Применение современной техники колориметрирования при изготовлении и применении красителей. Браун (Anwendung der modernen Technik der Kolorimetrie bei der Herstellung und der Verwendung der Farbstoffe. Braun F.), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1954, 32, № 5, 308—312 (нем.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 62897.

**9597.** Ускоренные методы определения прочности окрасок к стирке, пригодные для оценки потребительских товаров. Финн (Accelerated washfastness tests as suitable end-use tests for consumer goods. Fynn P. J.), Amer. Dyestuff Reporter, 1956, 45, № 5, P134 (англ.)

Краткое сообщение о разработке ускоренного метода определения конечной прочности к стирке окрасок потребительских товаров в дополнение к существующему стандартному методу (Test 36—54), предназначенному для испытания отдельных классов красителей. Предложенный метод позволяет получить за 45 мин. (при 70°) результаты, аналогичные 5 последовательным стиркам в механич. прачечных. Л. Бельский

**9598.** Контроль содержания гидросульфита натрия в кубовых красильных ваннах. Маршалл (The control of sodium hydrosulphite in vat dyebaths. Marshall W. J.), J. Soc. Dyers and Colorists, 1956, 72, № 5, 201—210 (англ.)

Определение содержания гидросульфита (I) в кубовых красильных ваннах позволяет установить режим подкрепления последних восстановителем и выявить миним. конц-ию I, обеспечивающую удовлетворительные результаты крашения. Исследовано влияние на скорость окисления I т-ры р-ра, конц-ии I, конц-ии NaOH и других факторов, изменяющихся в производственных условиях крашения тканей. Установлено, что скорость разложения I пропорциональна поверхности р-ра, подверженной действию воздуха. С повышением т-ры р-ра окисление I резко возрастает. Конц-ия NaOH не оказывает существенного влияния. Для колич. определения I в красильных ваннах пригодны следующие методы: а) полярографический, б) ватометрический (основанный на определении объема воздуха, поглощаемого данным объемом красильного р-ра), в) объемноаналитический. Каждый из этих методов кратко обсуждается. Электрометрия, метод определения восстановительного потенциала р-ра может быть использован только в спец. случаях. Для обычного контроля этот метод непригоден из-за нечувствительности электрода к изменениям в конц-ии I и трудности достижения устойчивого потенциала. К. Маркузе

**9599.** Применение микроскопии в крашении и отделке волокнистых материалов. Заушница (Zastosowanie mikroskopii w farbiarstwie i wykończalnictwie włókienniczym. Zausznica Adam), Przem. włókienniczy, 1955, 9, № 7, 291—298 (польск.)

Описано применение микроскопии для качеств. и колич. характеристики процессов крашения и отделки волокнистых материалов, а также для определения степени поврежденности волокон. Приведена техника подготовки волокон для исследования. Указаны методы испытания волокон в поляризованном свете методом стереоскопии, микроскопии и др., а также методы испытания белковых волокон при помощи оптич. и электронного микроскопа. В. Мухин

**9600.** Измерения величины pH в текстильной промышленности. Бруншвейлер (pH-Messungen in der Textilindustrie. Brunnschweiler E.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1954, 9, № 6, 263—273 (нем.)

Обзор. Библ. 28 назв. Начало см. РЖХим, 1956, 14106. О. М.

**9601.** Определение меди в текстильных материалах. Мучин (Bestimmung des Kupfers in Textilien. Mutschin A.), Melland Textilber., 1956, 37, № 1, 104—105 (нем.)

Усовершенствован метод определения меди в текстильных материалах по Керену (Melland Textilber., 1937, 18, 313). Нарезанный лоскутами образец ткани (1 дм<sup>2</sup>) помещают в охлаждаемую водой колбу Кьельдаля (500 мл) и заливают сначала 20 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц.), затем постепенно, при помешивании, 10 мл дымящей (красной) HNO<sub>3</sub>; содержимое колбы окрашивается в темно-коричневый и затем черный цвет. После кипячения (0,5 часа) охлаждают, вводят небольшими порциями еще 5 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 5 мл HNO<sub>3</sub>, содержимое колбы становится бесцветным или желтым. Избыток HNO<sub>3</sub> удаляют кипячением разб. р-ра с мочевиной. Выпаривают жидкость в фарфоровой чашке досуха, смывают в стакан (250 мл) и подвергают электролізу при 2 в. Возможно также определение меди с помощью комплексонов. Л. Бельский

**9602 К.** Справочник по крашению и печатанию текстильных материалов. Холл (A handbook of textile dyeing and printing. Hall Archibald John. London, Nat. Trade Press, 1955, vii, 202 pp., ill., 21 sh.) (англ.)

**9603 П.** Очистка шерсти (Scouring wool) [The Distillers Co. Ltd]. Австрал. пат. 163037, 14.07.55

Для очистки натуральной шерсти ее промывают многоатомным спиртом или одноатомным спиртом, содержащим не менее 4 атомов С. Патентуется также шерсть, обработанная указанным способом. С. Светов

**9604 П.** Отбеливание растительных волокон (Bleaching vegetable fibres) [Soc. An. Geeraert & Matthys Freres]. Австрал. пат. 163280, 23.06.55

При отбеливании волокон в первичной отварке применяют алкиларилсульфонаты в щел. ванне. О. Славина

**9605 П.** Резервирование полиамидных волокон при крашении кислотными красителями смешанных тканей из полиамидных и животных волокон (Haltbares Färbefad, das den synthetischen Faseranteile von gemischtem Textilgut aus animalischen Fasern und synthetischen Polyamidfasern reserviert) [Sandoz Akt.-Ges.]. Швейц. пат. 305693, 16.05.55 [Chimia, 1955, 9, № 8, 194 (нем.)]

Крашение проводится в присутствии роданистого аммония. С. Зеликман

**9606 П.** Улучшение прочности к мокрым обработкам окрасок прямыми красителями (Process for the properties of wet fastness of dyes or prints and compositions suitable therefor) [Ciba A.-G.]. Англ. пат. 722321, 26.01.55 [Dyer, 1955, 113, № 9, 689 (англ.)]

Для повышения прочности к мокрым обработкам окрасок и набивок прямыми красителями их обрабатывают водн. р-ром продукта конденсации альдегида с соединениями, получаемыми нагреванием выше 160° дициандиамида с солью алифатич. или циклоалифатич. амина, содержащего не менее двух первичных или вторичных аминогрупп. Указанная обработка может комбинироваться с обработкой медьсодержащими соединениями, а также являться одновременно несмываемой отделкой. При м е р: 100 г. окрашенной хлопчатобумажной ткани обрабатывают в течение 30 мин. при 30° в ванне, содержащей 2 ч. описанного ниже продукта конденсации, растворенного в 3000 ч. воды. Продукт конденсации получают нагреванием в течение 1 часа при 250° смеси 20 ч. хлористоводородной соли этилендиамина и 25,3 ч. дициандиамида. После рас-



плавания смесь размешивают, причем происходит значительное выделение аммиака. После охлаждения 10 ч. полученного продукта растворяют в 10,8 ч.  $\text{CH}_3\text{O}$  (36,8%-ного) и 9 ч. воды, добавляют 0,8 ч.  $\text{NaOH}$  (30%-ного), устанавливая pH 9, нагревают в течение 10 мин. при 90–95° и высушивают при 50–55° в вакууме.

3. Панфилова  
9607 П. Усовершенствованный способ и аппаратура для крашения текстильных материалов. Пьеррон (Procédé et appareillage perfectionnés pour la teinture des textiles. Pierron J. M.). Франц. пат. 1097607, 7.07.55 [Teintex, 1956, 21, № 2, 153 (франц.)]

Для непрерывного крашения кубовыми или сернистыми красителями шпунтовые изделия или пряжу из растительных природных, искусств. или смешанных волокон пропитывают р-ром лейкосоединения красителя или восстановительным р-ром и изолируют от окружающего воздуха. В первом отделении закрытого пространства, наполненного инертным газом, находится красильная ванна и отжимные валы. Пропитанную ткань затем запаривают в защищенном от воздуха втором закрытом отделении этого пространства, в котором имеется щель, предназначенная для выхода окрашенного текстильного материала. Входу воздуха через эту щель мешает небольшое избыточное давление пара внутри отделения. Патентуется установка для проведения этого способа.

О. Славина  
9608 П. Крашение текстильных и аналогичных им материалов. Ханней, Килби (Dyeing or like treatment of textile or like materials. Hannay Robert S. E., Kilby William) [Standfast Dyers and Printers Ltd]. Канад. пат. 514011, 21.06.55  
При крашении сернистыми или кубовыми красителями текстильный материал пропитывают жидкостью, содержащей гидросульфит, и нагревают, пропуская его через ванну с расплавленным металлом. При этом в обрабатываемую жидкость добавляют антиокислитель (сахар, бензальдегид, галловую к-ту или танин), который препятствует образованию на поверхности металлических ванн загрязнений, замедляет образование шел. сульфидов из гидросульфита Na и не снижает в заметной степени скорости восстановления кубовых или сернистых красителей.

О. Славина  
9609 П. Азокрасители и их применение для получения на ацетилцеллюлозных, полиамидных или полиуретановых волокнах окрасок, не изменяющихся при повторном крашении (Colorants azoïques et leur application à l'obtention de teintes solides à la surteinture sur de l'acetyl-cellulose ainsi que sur des polyamides ou poly-urethanes) [Naphthol-Chimie Offenbach]. Франц. пат. 1067698, 17.06.54 [Teintex, 1955, 20, № 2, 139 (франц.)]

Способ получения на указанных волокнах синих окрасок, не изменяющихся при повторном крашении, состоит в проявлении на волокне обычным образом азокрасителей, полученных из диазотированных 1-амино-4-(2',5'-диметоксифенил-1'-азо)-нафталина или 1-амино-4-(2'-метил-4'-метоксифенил-1'-азо)-нафталина и 2'-метокси-, 2'-метил-4'-метокси- или 2',4'-диметокси-5'-хлорфениламида 2,3-оксинафтойной к-ты.

О. Славина  
9610 П. Способ получения окрасок нерастворимыми азокрасителями на волокне и других материалах. Ланц (Procédé pour la préparation de colorants azoïques insolubles sur fibres ou sur autres objets et mélanges destinés à cette préparation. Lantz Robert) [Cie Française des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1098018, 15.07.55 [Teintex, 1956, 21, № 2, 153, 155 (франц.)]

На ткани или другие изделия наносят пасту или р-р, приготовленный из: а) диазоаминопроизводных, ди-

азотированный амин которых не содержит сообщающих растворимости групп или содержит только такие группы, которые могут быть удалены в процессе последующих операций, б) азосоединяющих, содержащих OH-группу и не содержащих сообщающих растворимости групп, в) гидроокиси щел. металла, г) солей органич. оснований с т. кип. 60–140°, содержащих кислород или насыщ. циклич. ядро; иногда добавляют другие обычные ингредиенты, но не содержащие заметных кол-в летучих оснований сверх тех, которые были введены в форме солей. Окраску проявляют во влажной горячей и нектислой среде.

О. Славина  
9611 П. Способ окраски поливиниловых волокон. Рачевский (Procédé pour la coloration des fibres à base de dérivés polyvinyls. Ratchewski Racheil) [Cie Française des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1085424, 2.02.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 55, 170 (франц.)]

Для окраски поливиниловых волокон применяют производные антрахинона, содержащие группировку:  $-\text{NH}-(\text{R}-\text{O})_n-\text{COR}'$  (n — целое число, R — алкилен, R' — низший алкил). Эти красители можно получать конденсацией антрахинонового производного, содержащего легко замещаемый атом или группу, с моноэтаноламином или монооксипропиламинном с последующей этерификацией свободной спиртовой OH-группы низшей алифатич. к-той (уксусной, муравьиной, пропионовой). Красители дают окраски от желтовато-красной до синевато-зеленой, очень прочные к воде и свету.

О. Славина  
9612 П. Печатные краски, содержащие кубовые красители. Барт, Кнохе (Küpenfarbstoffe enthaltende Druckpasten. Barth Herbert, Knoche Rudolf) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 938725, 09.02.56

Предложены печатные краски, содержащие кубовые красители, с добавлением  $\gamma$ -бутиролактона (I). Последний прибавляется в кол-ве 0,5–5% по отношению к весу готовой краски для стабилизации ее при хранении. Приведены пасты следующего состава: а) 15 ч. 4',6'-дихлор-3'-феноксинантрахинон-2,1 (N)1',2' (N)-бензоакридона, 1,5 ч. 2-оксинантрахинона, 75 ч. глицерина, 15 ч. 2,4-ди-(3-оксипропил)-пиридина, 13,5 ч. I и 30 ч. воды, смешивают с 460 ч. крахмально-трагантиной загустки (II), затем прибавляют 100 ч. безводн. поташа, 100 ч. Na-формальдегидсульфоксилата (III) и воды до 1000 ч.; б) 11 ч. индантрена желтого 5 GK, 0,55 ч. 2,6-диоксинантрахинона, 10 ч. 1,3-бутиленгликоля, 10 ч. I, 2,7 ч. Na-бензоата и 65,75 ч. воды смешивают с 460 ч. загустки (смесь 40% II и 60% бритагма 1 : 1), к смеси прибавляют 100 ч. поташа, 100 ч. III, 50 ч. глицерина и воды до 1000 ч.; в) 75 ч. индантрена желтого G двойной тонкой пасты, смешивают с 500 ч. II, прибавляют 100 ч. поташа, 80 ч. глицерина, 80 ч. III, 30 ч. I и 135 ч. воды. Полученные пасты сохраняют свои печатные свойства через 24 часа и больше после приготовления. Вместо II можно прибавлять другие подходы для кубовых красителей загустители, как напр. бритагмом или гликолят целлюлозы, вместо глицерина можно применять другой многоатомный спирт (полиглицерин, бутантриол, гексантриол или триодиглицоль).

В. Уфимцев  
9613 П. Способ печатания текстильных материалов. Савиль (Procédé d'impression de textile. Saville Arthur K.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Франц. пат. 1097106, 29.06.55 [Teintex, 1956, 21, № 2, 153 (франц.)]

В печатную краску вводят пигмент кубового красителя, напр. путем простого взбалтывания в связующем, представляющем собой р-р высыхающих масел, лаков, шеллака, канифоли или модифицированной

канифоли в соответствующих р-телях, напр. в скипидаре, трихлорэтилене, алкилбензолах и алкилнафталинах, дибутилфталате, *o*- и *n*-толуолэтилсульфамидах, этиленгликоле и т. п. Ткани печатают указанной краской, содержащей кубовый краситель в невосстановленном состоянии, а затем поверх напечатанного рисунка набивают загущенный водн. р-р щелочи и гидросульфита щел. металла. Ткань запаривают для восстановления и фиксирования кубового красителя, окисляют и мылут обычным способом. Печатание можно производить по способу полиграфич. печати из трех основных цветов без потери четкости контуров.

О. Славина

**9614 П.** Способ обработки текстильных материалов из синтетических волокон (Procédé pour traiter une matière textile en fibres purement synthétiques) [Joh. A. Benckiser G. m. b. H. Chemische Fabrik]. Франц. пат. 1085621, 04.02.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 55, 176 (франц.)]

Ткани из синтетич. волокон на основе полиамидов или полиакрилонитрилов для сообщения им безусадочных свойств и повышенной способности к поглощению красителя обрабатывают р-ром фосфата щел. металла, фосфата аммония или их смеси при *t*-ре 70—80° или при *t*-ре кипения. Если крашение проводят не в кислой или нейтр., а в щел. ванне, то можно фиксирование и крашение проводить в одной операции. Применяют соли ортофосфорной, пирофосфорной, а также поли- и метафосфорных к-т.

Д. Кантер

**9615 П.** Способ придания несминаемости целлюлозным волокнам, пряже и тканям (Procédé pour rendre infroissables des fibres, fils ou tissus cellulodiques) [Phrix-Werke A.-G.]. Франц. пат. 1097028, 28.06.55 [Teintex, 1956, 21, № 2, 155, 157 (франц.)]

Текстильный материал пропитывают р-ром производного тетрагидроимидазола, напр. тетрагидроимидазолона (полученного р-цией этилендиамина с мочевиной, преимущественно, в присутствии некоторого избытка диамина, при нагревании смеси с обратным холодильником) или р-ром других производных моноили полиоксиз-, моно- или полиоксо- или смешанными оксиз- и оксопроизводными тетрагидроимидазолов или р-ром продукта взаимодействия мочевины с глиоксалем и затем с  $\text{CH}_2\text{O}$ . Избыток пропитывающего р-ра удаляют, а материал сушат при 100—110°. Обработка увеличивает угол сминания вискозного шелка с 84 до 150° и показатель набухания с 46 до 87%.

О. Славина

**9616 П.** Способ получения покрытий из полиорганосилоксанов. Гиллиссен, Ганцберг (Process of preparing organopolysiloxane coatings. Gillissen Clement Joseph, Gansberg A. b. r. a. m.). Пат. США 2732320, 24.01.55

Способ получения покрытий из полиорганосилоксанов на любой подложке или на ткани с целью придания ей водоотталкивающих свойств состоит в том, что р-р полиорганосилоксана, содержащего в качестве заместителей фенильные или алкильные (1—10 атомов С) радикалы (напр., р-р полиметилсилоксана), смешивают при ~20° с катализатором — алкилортотитанатом (1—35% от р-ра), пропитывают полученным р-ром ткань (или наносят лак на подложку) и высушивают при *t*-ре <150°. Пропитывающий р-р может также содержать пластификатор. Напр., габардин пропитывают в течение 5 мин. в р-ре, содержащем 2% быстро полимеризующейся полиорганосилоксановой смолы, 4% бутилортотитаната и 4% парафина в уайт-спирите, отжимают до привеса 50%, высушивают сначала при ~20° и затем 3 часа при 75°. Обработанная таким образом ткань была подвергнута действию столба воды с постепенно изменяющейся (через каждые 5 мин.) высотой — 5, 10, 15, 20 и 25 см; первые признаки филь-

рования были замечены только при высоте столба 25 см.

А. Жданов

**9617 П.** Текстильные изделия, пропитанные полисилоксаном (Siloxane-coated textiles) [Dow Corning Ltd]. Англ. пат. 717638, 27.10.54 [Dyer, 1955, 113, № 5, 379 (англ.)]

Установлено, что обработка полисилоксанами придает тканям не только водоотталкивающие свойства, но и защищает окраски любыми красителями от разрушения под действием УФ-лучей. Ткань обрабатывают составом из 100 ч. растворимого в бензоле органосилоксанового полимера общей ф-лы  $\text{R}_n\text{SiO}_{(4-n)/2}$  (*R* — метил, этил и фенил и *n* от 1,95 до 2,05) и 20—80 ч.  $\text{SiO}_2$ -наполнителя. Примерный рецепт состава: 100 ч. диметилполисилоксана (с вязкостью 500 000 сст), 45 ч.  $\text{SiO}_2$ -аэрогеля, 8,75 ч. перекиси бензоила, 2 ч. трет-бутилпербензоата. Аэрогель обрабатывают парами триметилхлорсилана, пока он не станет водоотталкивающим; он имеет объем пор 7,32 см<sup>3</sup>/г и теплоотсмачивания 0,327 кал на 1 см<sup>3</sup> объема пор. К 100 ч. состава добавляют постепенно при постоянном размешивании 300 ч. перхлорсилана, причем образуются однородная жидкая суспензия, содержащая 25% сухого в-ва. Образец окрашенной в розовый цвет ткани из 50% вискозного волокна и 50% хлопка пропитывают полученной суспензией, сушат 30 мин. при *t*-ре ~20° и затем прогревают 5 мин. при 150° для отверждения смолы. Привес ткани составляет 9,7%. Испытание окраски производят на везерометре. О. Славина

**9618 П.** Обработка текстильных и других волокнистых материалов. Джентл, Джексон (Processing textile and other fibrous materials. Gentle Alexander H., Jackson Thomas). Канад. пат. 512007, 19.04.55

Патентуется способ обработки волокнистых материалов, состоящих, по крайней мере, на 80% из непрерывной пряжи из синтетич. линейного полимера, который не плавится и не разлагается при нагревании до 180°, напр., полимера акрилонитрила. Молекулы полимера могут состоять из повторяющихся звеньев, содержащих С, Н и элемент, более электроотрицательный, чем С, для облегчения последующего образования прочных связей с резиной во время вулканизации. Материал пропитывают 0,5—2% водонерастворимой синтетич. смолы, растворенной в органич. жидкости, смешивающейся с водой, напр., в метиловом, этиловом или изопропиловом спирте, с последующей сушкой. Синтетич. смола представляет собой продукт конденсации альдегида, содержащего не менее 2 атомов С, напр. ацетальдегида, с фенолом, причем р-р не содержит источников  $\text{CH}_2\text{O}$ . Молярные соотношения альдегида и фенола (напр., содержащего одну ОН-группу) от 6 : 7 до 1 : 1. Текстильный материал может представлять собой ткань, содержащую 80% регенерированной целлюлозы с крепостью не менее 6 г/дене. О. Славина

**9619 П.** Огнестойкий и изолирующий состав и способ его получения. Бертрап (Produit ignifuge et isolant et procédé pour sa fabrication. Bertrand M. L.). Франц. пат. 1093739, 9.05.55 [Teintex, 1955, 20, № 12, 1011 (франц.)]

Огнестойкий и изолирующий по отношению к теплу и звуку состав для обработки тканей и других материалов, используемых в качестве защитной оболочки от термоядерного шока, корродирующих паров, шума и т. д., представляет собой спутанные чешуйки слюды, склеенные связующим в-вом, растворенным или эмульгированным в жидкости.

О. Славина

**9620 П.** Способ пропитки волокнистых материалов тиоцианатом цинка и получаемые при этом изделия. Шуленбург (Process of impregnating material fibres with zinc thiocyanate and article produced the-

reby. Schulenburg Wilhelm) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. США 2713008, 12.07.55

Для получения устойчивых к плесени текстильных материалов из природных волокон их пропитывают р-ром тиюдианата цинка.

О. Славина  
9621 П. Способ производства механических эффектов на тканях (Procédé pour la production d'effets mécaniques sur les textiles) [The Bradford Dyers' Association Ltd]. Франц. пат. 1085954, 8.02.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 55, 178 (франц.)]

Ткани пропитывают в водн. среде закрепителем, подвергают механич. обработке в насыщ. (или близком к этому) состоянии и сушат. Механич. эффекты (гофрирования, глазирования и др.) получают всеми известными способами. Патентуемый способ замедляет операцию сушки, что устраняет преждевременное действие закрепителя и неравномерность кондиционирования влажности. Способ позволяет более удобным путем осуществлять деформацию ткани, уменьшая механич. работу.

Д. Кантер  
9622 П. Способ и аппарат для нанесения жидкостей на некрученные волокна (Method and apparatus for applying liquids to unspun textile fibres) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. пат. 711883, 14.07.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 1, 1120 (англ.)]

Для получения холстов из некрученных волокон последние обрабатывают водн. р-ром колл.  $\text{SiO}_2$  (1—35%  $\text{SiO}_2$ ). Обработку проводят в трубах, в которых волокна током газа поддерживаются во взвешенном состоянии и направляются с помощью сноп. приспособлений к центру трубы, куда подается тонкими струйками водн. р-р колл.  $\text{SiO}_2$ . При этом достигается равномерное распределение жидкости на волокнах без избыточного смачивания; на волокно наносится 0,05—3,0%  $\text{SiO}_2$ . Патентуется также аппарат для проведения этого процесса.

П. Черкасская  
9623 П. Получение и применение азотсодержащих продуктов конденсации (Nouveaux produits de condensation azotés, procédé pour leur préparation et leur utilisation) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1092702, 26.04.55 [Teintex, 1955, 20, № 12, 1009 (франц.)]

Указанные продукты, применяемые в качестве смягчителей для текстильных волокон, в частности для целлюлозных, получают р-цией полиамина (содержащего не менее 2 и не более 6 атомов N, из которых по крайней мере 2 связаны с алкиленовым остатком, и углеводородный остаток с высоким мол. весом), напр. триметилендиамина, N-октодецилтриметилендиамина или N-октодецил-N,N',N''-триоксэтилтриметилендиамина с соединением, имеющим высокий мол. вес. и способным ввести амидную группу в полиамин, напр. со стеариновой к-той, N-метилоламидом стеариновой к-ты и другими жирными к-тами, содержащими 16—18 атомов C. Полученный продукт переводят в четвертичное соединение (иногда после образования соли с уксусной к-той) взаимодействием с алкилирующими или арамилирующими в-вами, напр., бензилхлоридом или диметилсульфатом.

О. Славина  
9624 П. N-метилолполипролидоны (N-methylol polypropylidones) [Arnold Hoffman and Co. Inc.]. Австрал. пат. 165370, 13.11.55

Патентуются N-метилольные производные полипролидоны, а также способ получения из них смол и применения их для отделки текстильных материалов.

О. Славина

См. также: Строение хлопковой целлюлозы 8322. Исслед. структуры кератина 2315Бх. Строение фибрина 8228, 8259. Вспомогательные в-ва 9491, 10212. Применение моющих средств 10175—10177.

## ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ. СРЕДСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ

Редактор М. С. Фишбейн

9625. Взрывчатые вещества. Финч (Explosives. Finch G. I.). F. R. I. News, 1955, 5, № 1, 8—15 (англ.)

Популярная статья о взрывчатых в-вах, в том числе об атомных взрывах, и перспективах их применения.

М. Фишбейн

9626. Зависимость между свойствами взрывчатых веществ, их составом и строением. Смоленский, Чуба (Badania nad zależnością własności materiału wybuchowego od jego składu i budowy. Smoleński Dionizy, Czuba Władysław), Zesz. nauk. Politechn. wrocł., 1955, № 10, 3—10 (польск.; рез. русск., англ.)

Сравнивались взрывчатые свойства (пробитие свинцовых пластинок, т-ра взрыва и чувствительность к действию инициирующих в-в) 3,5-динитропиридина и 3,5-динитро-2-оксипиридина со сходными по строению м-динитробензолом и 2,4-динитрофенолом. Взрывчатые свойства 3,5-динитропиридина сравнивались также с соединениями, обладающими сходным кислородным балансом, а именно: с 2,4,6-тринитротолуолом и 1,2,5,8-тетранитрофталином. Показано, что 3,5-динитропиридин при испытании по методу пробития свинцовых пластинок дает примерно такой же эффект, как и тринитротолуол и тетранитрофталин, но по т-ре взрыва и по чувствительности к действию инициирующих взрывчатых в-в он уступает им. М. Фишбейн

9627. Лабораторная аппаратура для исследования непрерывных способов получения нитросоединений. Табуи, Вагане (Montage de laboratoire pour étude des fabrications en continu. Tabouis François, Vaganay Jean), Mém. poudres, 1955, 37, 413—416 (франц.)

Описан лабор. аппарат для непрерывного получения гексогена, ди- и тринитрофенолов, смонтированный по каскадной схеме и легко демонтируемый. М. Фишбейн

9628. Влияние давления на скорость горения пороха, содержащего нитрогуанидин. Тавернье, Наполи (Sur la représentation en fonction de la pression, de la vitesse de combustion d'une poudre contenant de la nitroguanidine. Tavernier Paul, Napoly Claude), Mém. poudres, 1955, 37, 217—223 (франц.)

Изучалось влияние давления в пределах 30—300 кг/см<sup>2</sup> на линейную скорость горения пороха (V), содержащего 55% нитрогуанидина, и показано, что при давлениях (P) порядка 0—180 кг/см<sup>2</sup> между этими величинами существует следующая зависимость:  $V = \beta P^{\alpha}$ , где  $\beta$  — температурный коэффициент для обычных порохов, а  $\alpha$  колеблется от 0,90 до 0,95.

М. Фишбейн

9629. О зависимости между температурой взрыва пороха и скоростью его горения при давлениях, имеющих место в ракетах. Тавернье, Наполи (Sur la relation entre la température d'explosion d'une poudre et sa vitesse de combustion aux pressions des roquettes. Tavernier Paul, Napoly Claude), Mém. poudres, 1955, 37, 331—338 (франц.)

Приведены кривые, выражающие зависимость между т-рой взрыва при постоянном объеме и скоростью горения пороха, при различных давлениях. При помощи этих кривых можно интерполированием определить скорость горения для данной т-ры взрыва и давления.

М. Фишбейн

9630. Определение при помощи термовесов летучести желатинизаторов, содержащихся в порохе. Фрежак, Леклерк (Mesure de la volatilité des gélatini-



sants de poudre à la thermobalance. Fréjacques Claude, Leclercq Marius), Mém. poudres, 1955, 37, 153—162 (франц.)

Определялись «коэф. летучести» желатинизаторов (I), входящих в состав пороха (нитроглицерина, нитрата диэтанолнитраммина, нитрата N-метилнитроэтаноламмина и др.), и исследовались факторы, влияющие на их величину (толщина пороховых зерен, содержание желатинизатора в порохе и т. п.). Показано, что коэф. летучести I пропорционален поверхности испытуемого образчика пороха, почти пропорционален содержанию в нем I и мало зависит от толщины порохового зерна.

М. Фишбейн

9631. Определение графита в порохах действием на них поташа в присутствии перекиси водорода. Парраион, Ригаль (Dosage du graphite dans les poudres par attaque perhydrol-potasse. Parraillon Maurice, Rigal Suzanne), Mém. poudres, 1955, 37, 305—317 (франц.)

Исследовались два метода определения содержания графита в бездымном и перхлоратном порохах: 1) действием на него азотной к-ты и 2) действием поташа в присутствии перекиси водорода, основанных на полным разрушении пороха, фильтровании полученного осадка, промывки его, сушки и взвешивания. Показано, что второй метод является более удобным и точным. В случае применения сильно загрязненного графита ни один из этих методов непригоден. М. Фишбейн

9632. Определение содержания влаги в пороховой массе и нитроцеллюлозе при помощи высокочастотного переменного тока. М'ю (Détermination par haute fréquence du taux d'humidité dans les galettes cotons poudres et pâtes de bois. Miaud Pierre), Mém. poudres, 1955, 37, 465—497 (франц.)

Описан экспресс-метод определения влаги в древесной нитроцеллюлозе и в исходной сырой массе перхлоратного пороха и пороха на нетелучем р-рителе, а также применяемый для этой цели аппарат.

М. Фишбейн

9633 П. Усовершенствованные взрывчатые вещества для работ в угольных и других шахтах. Сеге (Perfectionnements apportés aux explosifs pour travaux miniers et analogues. Segay A.), Франц. пат. 1080329, 8.12.54 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 1, 99—100 (франц.)]

Для изготовления взрывчатых в-в, предназначенных для работ в угольных и других шахтах, в качестве субстрата применяют мелкоизмельченные материалы малой плотности, пропитанные солями щел. металлов, напр. древесную муку или кизельгур, обработанные насыщ. р-ром NaCl или средним фосфатом или пирофосфатом натрия. М. Фишбейн

9634 П. Несветящаяся воспламенятельная смесь для снаряда. Хейскелл (Nonluminous pyrotechnic mixture for a projectile. Heiskell Raymond H.), Пат. США 2714061, 26.07.55

Несветящаяся воспламенятель для зажигания разрывного заряда содержит 60—70,7% перекиси щел. металлов, 21,3—35% сернистой сурьмы, 1—4% минер. битума и смазывающее в-во. М. Щекина

9635 П. Оболочка для кумулятивных зарядов. Прекуль (Perfectionnements aux revêtements de charges explosives dites «charges creuses». Précul Michel) [Soc. Technique de Recherches Industrielles et Mécaniques], Франц. пат. 1057294, 8.03.54 Chem. Zbl., 1955, 126, № 8, 1887 (нем.)]

Оболочка состоит из бинарного медного сплава, содержащего 1—3% (2%)  $As_2O_3$  (прочность на разрыв превышает 60%) или 5—15% (10—12%) Ni (прочность на разрыв 55% и больше) или 1—3% (1,5%) Ti (прочность на разрыв 48% и больше) или из очень мягкой

стали (0,02% C) с добавкой 1% Ti (прочность на разрыв 45% и больше). Сплавы, содержащие  $As_2O_3$ , вызывают отравление за пораженным объектом (броней). Для этой цели можно вместо  $As_2O_3$  применять другие в-ва. М. Фишбейн

См. также: Определение триацетина в порохе 8623. Стабилизация нитроцеллюлозы 10069

## ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

Редактор Н. А. Медызовская

9636. Исправление вкуса фармацевтических препаратов. Кук (Pharmaceutical Flavoring. Cook Marvin K.), Drug and Cosm. Ind., 1955, 76, № 5, 624—625, 713—714 (англ.)

Действие многих в-в, исправляющих нежелательный вкус медикаментов, может быть проверено добавкой сахара, следов поваренной соли, лимонной к-ты, метилсалицилата, глутамата Na, лакричного корня и различных масел или смол (из перца, имбиря, ванили). Применяемые для этих целей масла перечной и кудрявой мяты должны быть освобождены перегонкой (водяным паром в вакууме) от неприятных примесей (масло кротовника,  $(CH_3)_2S$  и др.). Эфирные масла применяют предпочтительно свободные от терпенов, так как последние при хранении легко окисляются, напр., анисовое масло, укропное, шалфейное, розовое, тминное и др. Для правильного выбора указанных в-в и условий их применения требуется предварительная детальная экспертиза. Проверка с привлечением квалифицированных экспертов, обладающих высокой обонятельной чувствительностью с последующей окончательной апробацией отобранных в-в на группе людей не проф. сенсионалов. И. Горбовицкий

9.37. Аппаратура для крупных и мелких фармацевтических производств, вспомогательные средства и инструменты. 35. Силиконовые эмульсии как пеногасители. Фабер, Мюнцель (Pharmazeutische Groß- und Kleinapparaturen, Hilfsmittel und Utensilien. 35. Silicon-Emulsionen als Schaumzerstörer. Faber S., Künzel K.), Schweiz. Apoth.-Ztg., 1954, 92, № 24, 453—456 (нем.)

Для борьбы со вспениванием при изготовлении экстрактов наиболее подходящими оказались силиконовые эмульсии; они химически совершенно индифферентны, не изменяются при нагревании и действуют в концентрации 1 : 10 000—1 : 20 000. Силиконовые эмульсии оказались также полезными для борьбы с пеной при определении спирта в настояках и жидких экстрактах. Часть 34 см. РЖХим, 1956, 66329. О. Магидсон

9638. Морфийные алкалоиды в качестве болеутоляющих средств. Сообщение 2, 3. Бентли (The morphine alkaloids and the alleviation of pain (2 and 3). Bentley K. W.), Chem. Prod., 1955, 18, № 11, 422—424; № 12, 461—462 (англ.)

Обзор хим. превращений морфина, его синтетич. аналогов и вопросов применения для указанных целей. Сообщение 1 см. РЖХим, 1956, 44646. О. Магидсон

9639. О производстве концентрата витамина А из жиров печени рыб. II. Концентрация витамина А при помощи омыления I. Проверка метода Такахаси. Симма, Кинумаки (天然ビタミン油よりビタミンA濃縮物を経済的に製造する方法の研究. II. 鹼化法によるビタミンAの濃縮. その1. 高橋法の追試. 新聞朝一郎, 衣巻豊輔), 日本水産学会誌, Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan Soc. Scient. Fisheries, 1954, 20, № 4, 337—343 (япон.; рез. англ.)

По В-методу Такахаси (K. Takahashi, Z. Nakaniya, K. Kawakami, T. Kitasato: Sci. Pap. J. P. C. R., 1925, 3, № 32, 82) в омыленном р-е витамин А концентри-

ругую путем выделения большей части мыла добавкой ацетона к спирт. р-ру; по методу С выделяют жирные к-ты в виде нерастворимых солей Са, Ва, Sr. Проверка показала, что в методе В высокочисл. к-ты не выделяются, что приводит к недостаточной конц-ии витамина А. Выделение витамина А в методе С по сравнению с В и эфирной экстракцией также недостаточно. Осажденная Са-соль содержит значительные кол-ва витамина А. Применение метанола, этанола, их смеси дает меньшие конц-ии, чем извлечение эфиром. Часть 1 см. РЖХим, 1956, 59482. О. Магидсон

9640. Химическое определение пенициллина в фармацевтических препаратах. Сообщение I. Пенициллиновые мази. Нейвальд, Улекс (Chemische Wertbestimmung von Penicillin in pharmazeutischen Zubereitungen. 1. Mitt.: Penicillinsalben. Neuwald F., Ulex G.), Arch. Pharmazie, 1955, 288/60, № 8-9, 432-438 (нем.).

Описаны 3 способа определения пенициллина в различных масляных основах и в присутствии других антибиотиков, сульфамидов и др. В каждом случае пенициллин сначала выделяют из масляной основы и затем определяют общее кол-во изолированного пенициллина йодометрически или, при наличии сульфамидов, колориметрически. М. Колосова

9641. Изучение стабильности дигидрострептомицина, особенно в водных растворах. Фогт (Untersuchungen über die Stabilität von Dihydrostreptomycin, insbesondere in wässrigen Lösungen. Vogt H. A. S.), Arch. Pharmazie, 1955, 288/60, № 1, 26-31 (нем.). Многие лекарственные в-ва, как глюкозиды (особенно группы дигиталиса), некоторые алкалоиды, пенициллины и другие антибиотики, очень чувствительны к гидролитич. распаду. Дигидрострептомицинсульфат (I) в виде водн. р-ров в течение 6 недель в холодильнике теряет 8-9% действующего в-ва, при 20° — 11-12%. Если водн. р-р I перед опытом подвергнуть предварительной стерилизации путем автоклавирования в течение 20 мин. при 120°, то разложение составит 15%. При применении буферного р-ра (янтариная к-та — бура) с pH 3,6 разложение стерилизованного р-ра в течение 5 недель на 50% меньше, чем для небуферного стерилизованного р-ра. Для масел I с вазелином разложение через 5 недель составляет 11-12%. Дигидрострептомицин обладает значительно большей стабильностью, чем пенициллин. Ц. Гельфер

9642. Оценка химических консервантов для глазных растворов. Лорене (An evaluation of chemical preservatives for ophthalmic solutions. Lawrence C. A.), J. Amer. Pharm. Assoc. Sci. Ed., 1955, 44, № 8, 457-464 (англ.).

Приведены сравнительные данные о противомикробной активности семи известных хим. консервантов, применявшихся разными авторами для предохранения от заражения глазных р-ров бактериями *Pseudomonas* и *Proteus* — бензилконий-хлорида (I), нитрата фенилртути (II), фенола (III), хлорбутанола (IV), парабенов (V) (метил-, Ва) и пропилапарабенов (V6), тимерозала (VI) и фенилэтилового спирта (VII). При испытании против 26 штаммов *Ps. aeruginosa* и 4 видов *Proteus* в обычном буферном р-ре в отсутствие глазного лекарственного в-ва (ГЛВ) порядок активности от высшего к низшему был следующий: I > II > III или IV > V > VI > VII. При испытании против некоторых из названных микроорганизмов в дистилл. воде порядок активности был: I > II > IV > III или VI > V > VII. Когда консерванты были добавлены к водн. р-рам ГЛВ, загрязненным *Ps. aeruginosa*, порядок активности был: I > IV > III > V > II > VII или VI. Таким образом, наиболее активным оказался I, чем опровергнуто мнение (Theodor, Am. J. Ophthalm., 1952, 35, 656) о неэффективности четвертичных аммониевых соединений против *Pseudomonas*. Консерванты при-

менялись в следующих конц-иях (по отношению к испытывавшимся р-рам): I — 1:5000 и 1:10 000, II — 1:10 000 и 1:20 000, III — 1:200, IV — 1:200, Va — 1:625 и V6 — 1:5000, VI — 1:10 000 и 1:20 000, VII — 1:200. В работе дана рекомендация для выбора подходящего консерванта: он должен быть химически совместим с ГЛВ, не раздражать глазной ткани, не влиять на фармакологию, активность ГЛВ, иметь широкий бактериостатич. и (предпочтительно) бактерицидный спектр и против бактерий, обычно встречающихся в глазных р-рах, и т. д. Так как из литературы известны случаи заражения глазных р-ров *Pseudomonas* и *Proteus* даже в присутствии консервантов, то рекомендуется готовить глазные р-ры в стерильных условиях: применять стерильную воду, стерильные, если возможно, ГЛВ, стерильные флаконы и т. д. Приведены 3 табл. результатов испытаний консервантов. И. Горбовицкий

9643. Приготовление некоторых галеновых препаратов методом вихревой экстракции. III. Приготовление настоев и отваров. Солих, Русек, Бенешова (Vřířivá extrakce jako nová metoda přípravy některých galenik. III. Příprava nálevů a odvarů. Solich Jan, Rusek Václav, Benešová Eva), Českosl. farm., 1955, 4, № 10, 512-514 (чеш.; рез. рус., англ., нем.). Вихревая экстракция была применена для приготовления экстрактов из листьев мать-мачехи, корня ипекакуаны, цветов ромашки, листьев сенны и корня валерианы. Экстракты получались в течение 5 мин. и соответствовали фармакопейным требованиям. Таким образом, преимущества вихревой экстракции состоят в скорости извлечения и получении водн. экстрактов при 20°. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 31610. О. Магидсон

9644. Полиэтиленгликоль 400, как стабилизатор инъекционных растворов пентобарбитал-натрия. Бодин, Тауб (Polyethylene glycol 400 as a stabilizing solvent in parenteral pentobarbital sodium solutions. Bodin Jerome Irwin, Taub Abraham), J. Amer. Pharm. Assoc. Sci. Ed., 1955, 44, № 5, 296-301 (англ.).

Изучена стабильность 15%-ного водн. р-ра пентобарбитал-натрия (I) (этаминал-Na), содержащего 2% бензилового спирта (II) (бактериостатич. агент) и до 60% полиэтиленгликоля 400 (III), в зависимости от колебаний pH, при различных методах тепловой стерилизации и в присутствии 10% спирта. Выработаны следующие условия для приготовления устойчивого инъекционного р-ра I: смешивают 150 г I, 100 мл дистилл. воды, 600 мл III, 105 мл спирта и 20 мл II, подкисляют HCl до pH 8 и доводят общий объем р-ра до 1 л дистилл. водой; стерилизуют 30 мин. в автоклаве при 121°, оставляют в рефрижераторе (5-8°) на 48 час., фильтруют, сохраняют в течение 3 недель при 45°, снова фильтруют, разливают под током N<sub>2</sub> в ампулы, запаивают и стерилизуют в автоклаве при 121° в течение 20 мин. При изготовлении р-ра с меньшим содержанием III берут 200 мл III и доводят pH до 10; в этом случае, вместо стерилизации в автоклаве, после 3-недельной выдержки при 45°, р-р пропускают через ультрафильтр и разливают в ампулы в асептич. условиях, под током N<sub>2</sub>. А. Травин

9645. Применение метода солиобилизации в фармацевции. II. Солиобилизация 2-метил-1,4-нафтохинона. Накагава. III. Концентрированный водный раствор неионных поверхностно-активных веществ. Накагава, Мунэки. IV. Солиобилизация пальмитата витамина А. Накагава, Мунэки. V. Растворение нестероидных эстрогенов. Накагава. VI. Повышение растворимости пальмитата витамина А при помощи ионных поверхностно-активных веществ. Накагава. VII. Растворение

$\alpha$ -токоферилацетата. Накагава, Мунэюки (Solubilizationの製劑學への應用. 第2報. 2-Methyl-1,4,4-NaphthoguinoneのSolubilization. 中川俊夫. 第3報. 非イオン性界面活性劑の濃厚水溶液. 中川俊夫. 宗行龍之祐. 第4報. Vitamin A PalmitateのSolubilization. 中川俊夫. 宗行龍之祐. 第5報. 非ステロイド EstrogenのSolubilization. 中川俊夫. 第6報. イオン性界面活性劑による Vitamin A PalmitateのSolubilization. 中川俊夫. 第7報.  $\alpha$ -Tocopheryl AcetateのSolubilization. 中川俊夫. 宗行龍之祐), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharm. Soc. Japan, 1953, 73, № 7, 732—736; № 10, 1106—1109; 1954, 74, № 8, 858—861; № 10, 1116—1119; 1955, 75, № 8, 997—1000; № 9, 1141—1145 (япон.; рез. англ.)

Часть II. Кривая растворимости 2-метил-1,4-нафтохинона (I) в воде. р-ре неонных поверхностноактивных агентов (II) показывает, что эффект солюбилизации I в II хороший, как при низких, так и при высоких концентрациях. Н. Беликова

Часть III. Производилось сравнение солюбилизации липофильных витаминов и гормонов путем растворения их в р-рах различной конц-ии (12)-оксидилсорбитаномолаурата (III). Установлено, что солюбилизирующая способность возрастает скачкообразно при конц-ии III, доходящей до 65% и выше. С целью выяснения причины этого явления определяли уд. объем, вязкость, электропроводность добавленных солей и упругость пара для различных конц-ий р-ра III. Оказалось, что величины этих констант также обнаруживают внезапное изменение при вышеупомянутой конц-ии. Полагают, что это явление обусловлено резким изменением внутренней структуры р-ра. Л. Михельсон

Часть IV. Изучена растворимость (P) пальмитата витамина А (IV) в воде. р-рах разных поверхностно-активных в-в (V). Степень P изменяется в зависимости от того, прибавляется ли IV к воде. р-ру V, и смесь взбалтывается, или же IV смешивается с V, а затем разбавляется водой. По второму способу P IV увеличивается с увеличением липофильного радикала и уменьшением гидрофильного поверхностноактивного в-ва. О. Магидсон

Часть V. Определена P диенстрола, гексэстрола, диэтилстильбэстрола и их эфиров и производных типа простых эфиров в воде. р-рах различных поверхностно-активных в-в, причем эстрогены, содержащие свободные OH-группы показали высокую P, в то время как эстрогены с замещ. OH-группами — низкую.

Ю. Вендельштейн

Часть VI. Исследована P IV в р-рах триэтаноламиновой и гуанидиновой солей олеиновой к-ты, триэтаноламиновых солей насыщ. алифатич. к-т общей ф-лы  $C_nH_{2n+1}-COOH$  ( $n=11, 13, 15$  и  $17$ ) и хлористых четвертичных солей алкилдиметилбензиламмония (алкил с 12, 14, 16 и 18 атомами C). Установлено, что P IV увеличивается как под влиянием неионных, так и ионных поверхностноактивных в-в. Это увеличение P значительно усиливается с увеличением длины гомологич. цепи в-ва, содержащего гидрофильные или липофильные группы. В. Уфимцев

Часть VII. Изучено изменение P  $\alpha$ -токоферилацетата (VI) в 10% р-рах V ряда полнокислотилена в зависимости от изменения т-ры, причем наблюдались следующие закономерности: 1) растворимость падает, а точка «облачности» повышается при постоянном содержании липофильных групп и повышении содержания гидрофильных групп в V, 2) при постоянстве гидрофильных групп и увеличении содержания липофильных групп не наблюдается определенной зависимости в изменении растворимости, 3) при постоянной т-ре и увеличении кол-ва прибавляемого VI наблюдается помутнение прозрачных р-ров, то же явление отмечено при постепенном

повышении т-ры р-ров VI определенной конц-ии, 4) предыдущее явление наблюдается в присутствии молекул с низким содержанием оксидиленовых групп, что присуще некоторым V, и 5) мутный при низкой т-ре образец, нагретый до точки «облачности», и постепенно охлажденный, остается мутным, но иногда, при быстром охлаждении, становится прозрачным. Часть I см. РЖХим, 1955, 13050.

Ю. Вендельштейн

9646. Фармакопейная нормализация: вопросы переносимости, изложенные в Итальянской фармакопее VII. К а з а д и о (La normalizzazione delle farmacopee: il problema delle tolleranze nella F. U. VII. Casadio J.), Boll. chim. farm., 1954, 93, № 9, 333—340; № 10, 369—380; № 11, 408—414 (итал.)

Приводятся требования, которым должны удовлетворять для лучшей переносимости таблетки, порошки, капсулы, а также упомянуты факторы, обуславливающие указанные недостатки лекарственных форм. Даны сведения о переносимости жидких препаратов (сиропов, глазных капель, эмульсий, суспензий), мазей и помад, суппозиториях. Л. Михельсон

9647. Определение золь в растительных лекарственных материалах. Бернсен (Om Askebestemmelse i droger. Bernsen Grete), Dansk tidsskr. farmaci, 1954, 28, № 11, 245—260 (дат.; рез. англ.)

9648. Количественное определение хлорбутанола. Фак, Горак (Die quantitative Bestimmung des Chlorbutanols. Vach S., Horák F.), Pharmazie, 1955, 10, № 10, 596—597 (нем.)

Разработан точный метод (по Votoček) колич. определения малых кол-в *трет*-хлорбутанола (I), пригодный и для р-ров, где I служит консервантом, напр. для р-ров хлоргидрата адреналина (II). Напр., перегоняют смесь взвешенного кол-ва чистого I с 20 мл  $H_2O$  и 5 мл спирта в 5 мл 20%-ного NaOH и затем кипячением дистиллата (15 мин.) омыляют I; смывают холодильник малым кол-вом  $H_2O$ , к смеси прибавляют 4,5 мл разб. (1 : 1)  $HNO_3$  и 1 мл 10%-ного р-ра нитропруссид-Na и титруют 0,1 н.  $Hg(NO_3)_2$  до помутнения, или 10 мл р-ра II перегоняют с 20 мл  $H_2O$  и 5 мл спирта; 10 мл дистиллата улавливают в 5 мл 20%-ного NaOH и далее поступают по описанному. Для определения свободной HCl (к-ты) в I дистилляцию проводят аналогично, но вместо р-ра NaOH применяют 5 мл дистилл. воды, к дистиллату прибавляют по каплям 0,1 н.  $Hg(NO_3)_2$  до помутнения; 6,2 мг I должны потребовать не более 1 мл 0,1 н.  $Hg(NO_3)_2$ . Приведена таблица определений I в образцах р-ров II и хлоретона.

И. Горбовицкий

9649. Способ определения тетраэзана титрованием в безводной среде. Цао Цзинь-хун, Лу Ю-цзянь, Тан Тан-хань (谷羣生的非水溶液滴定法. 曹金鴻, 盧鴻泉, 湯騰漢), 藥學學報, Яосюэ сюэбао, 1955, 3, № 1, 33—37 (кит.; рез. англ.)

В настоящее время тетраэзан (цитрат 1-дизилкарбамил-4-метилпиперазина) (I) считается одним из наиболее эффективных лекарственных в-в для лечения *Filariasis*; I можно очень точно определять косвенным анализом по Кьельдалю, но этот метод отнимает очень много времени. Предложен метод определения I, основанный на титровании в безводн. среде. Основные препараты I титруют надхлорной к-той в лед. уксусной к-те с кристаллизометом в качестве индикатора, а кислотные — метилатом Na в смеси метанола с бензолом с тимоловым синим в качестве индикатора, причем титрование к-той дало лучшие результаты. Метод можно применять для анализа таблеток тетраэзана.

Ю. Вендельштейн

9650. Физический метод определения бромгидрата гиосцина в таблеточной смеси. Скотт, Шэб, Ванденбелт (A physical method for the determination of hyoscyne hydrobromide in a tablet mixture.



Scott R. Bruce, Shoeb Ernest J., Vandenbelt J. M., J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, 44, № 6, 377—379 (англ.)

Описан физ. метод определения бромидрата гиосцина (скополастина) (I), с точностью выше 90% (в среднем 97%) в таблетках без покрытия, содержащих I (0,25%) и хлоргидрат бенадрила (II). Из таблеток экстрагируют I и II абс. спиртом в один прием. Р-ритель испаряют на паровой бане с помощью продувки малого кол-ва воздуха, остаток досушивают в вакуум-сушилке при 75° до полного удаления спирта, затем из смеси экстрагируют I диметилацетамидом (III) и исследуют ИК-спектр р-ра. I дает сильную полосу поглощения при 11,61  $\mu$ ; II не мешает определению I, хотя кол-во его в таблеточной смеси выше кол-ва I примерно в 100 раз, так как растворимость II в III мала и, кроме того, II дает при 11,58  $\mu$  очень слабую полосу поглощения. И. Горбовицкий

9651. Исследование лекарственных веществ методом распределительной хроматографии на бумаге. IX. Прямое количественное определение веществ на хроматограмме с помощью электрофотометра. Такаха-ра, Танигучи (ベーククロマトグラフィによる薬品試験. 第9報. 光電光度計による汚紙上展開物質の直接定量法. 高原篤夫, 谷口繁), 薬学雑誌, Якуганку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 7, 873—877 (япон.; рез. англ.)

Применен электрофотометр (Э) для прямого определения каждой компоненты, проявленной на бумаге без растворения компоненты. Условия определения с помощью Э изучены на примере пикриновой к-ты. Применение Э устраняет длительный процесс растворения компоненты и индивидуальные различия и повышает точность определения. Ю. Вендельштейн

9652 Д. Единый метод определения морфина в сложных лекарственных формах и растительном сырье. Хаит Г. Я. Автореф. дисс. канд. фармацевт. н., Тартуск. ун-т, Харьков, 1956

9653 П. Посуда для хранения и транспортировки водных растворов фармацевтических препаратов, со стенок которой водная фаза чисто стекает (Drain-clear container for aqueous-vehicle liquid pharmaceutical preparations) [Premo Pharmaceutical Lab., Inc.]. Англ. пат. 697492, 23.09.53

Фармацевтическая посуда (флаконы, бутылки, ампулы, шприцы для подкожных инъекций, пипетки, бюретки и т. п.) покрывается изнутри прозрачной пленкой, состоящей из силиконовых водоотталкивающего и противоспенивающих средств. В качестве водоотталкивающего средства применяют силиконы общей ф-лы  $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{R}_{2n+2}$  [R — одинаковые или различные, низший насыщ. или ненасыщ. алкил (напр., метил, этил, пропил, бутил, амил, гексил, гептил, октил, децил, додецил, винил, аллил) или арил (напр., фенил, толил, нафтил); n — целое число]. В частности, указаны: гексаметилдисилоксан  $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}_4$ ; додекаметилпентадисилоксан,  $(\text{CH}_3)_{12}\text{Si}_5\text{O}_4$  и метилфенилполисилоксан,  $(\text{CH}_3)_x(\text{C}_6\text{H}_5)_{n-x}\text{Si}_n\text{O}_{n-1}$  ( $x < 2n + 2$ ). Удовлетворительными силиконовыми антиспенивателями являются смеси вышеописанных силиконов и неапат.  $\text{SiO}_2$ , напр. D. C. antifoam A., состоящий из смеси метилполидисилоксана (уд. в.  $0,95 \pm 0,05$ ) и тонкодисперсного  $\text{SiO}_2$ . Силиконы с водоотталкивающими и противоспенивающими свойствами в р-ре органич. р-рителя ( $\text{CHCl}_3$  или эфир) вводят в сосуд с целью образования на его стенке тонкой пленки, затем испаряют р-ритель и подвергают сосуд термич. обработке, закрепляющей на стенке смоляную пленку. Напр., применяют р-р 1 вес. ч. метилсиликона (вязкость 50 ccm), 0,1 вес. ч.

D. C. antifoam A. и  $\text{CHCl}_3$  до 100 вес. ч.; для затвердевания пленки этой смеси достаточно после испарения р-рителя выдержать сосуд 30 мин. при 300° или 9 час. при 180°. Удовлетворительные результаты получают при применении 0,0005—0,2 вес. ч. D. C. antifoam A.

В. Уфимцев

9654 П. Продукты конденсации (Condensation products) [Ferrosan A. B.]. Австрал. пат. 162348, 21.04.55 (англ.)

Для получения новых биологически активных продуктов подвергают конденсации с формальдегидом ароматич. оксикислоту общей ф-лы  $\text{R}'\text{R}''\text{R}'''\text{ArOH}$  или смесь таких к-т с ароматич. оксисоединением общей ф-лы  $\text{R}'\text{R}''\text{ArOH}$  или смесью оксисоединений такого типа. В ф-лах  $\text{R}' = \text{H}, \text{OH}, \text{SO}_2\text{H}$ , галогид, алкил, amino, алкокси, нитро- или аллокси-группы;  $\text{R}''$  то же, что и  $\text{R}'$  или  $\text{COOH}$ ,  $\text{R}''' = \text{COOH}$  или  $\text{SO}_2\text{H}$ , Ar — бензольное или нафталиновое кольцо. Л. Песня

9655 П. Способ получения соединений гваякола, лишенных запаха и вкуса. Кауфманн (Verfahren zur Herstellung geruch- und geschmackloser Guajacol-Verbindungen. Kaufmann Hans P.). Пат. ФРГ 935668, 24.11.55

Хлорангидрид гваякологидрокси-к-ты (I) вводят в р-цию с физиологически индифферентными, но легко усвояемыми в-вами, предпочтительно углеводами и белками, в присутствии кислотосвязывающих в-в, напр. пиридина, или с тел. соединениями вводимых в р-цию с I в-в. Примеры: 1,5 ч. арабинозы обливают 50 ч. хлф., к которому добавлено 4 ч. пиридина, к смеси прибавляют при хорошем охлаждении 8 ч. I, нагревают несколько часов на водяной бане и удаляют р-ритель. После отмычки от HCl-пиридина получают лишенное запаха и вкуса карбогваякокси (II)-производное: тетра-II-арабинозу, т. пл. 78°. Аналогично получают пента-II-глюкозу, т. пл. 78° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$  — III); пента-II-фруктозу, т. пл. 80—82° (из III); окта-II-сахарозу, т. пл. 90—92° (из III); окта-II-лактозу, т. пл. 108—110° (из III); гекса-II-маннит, т. пл. 93—95° (из III). Смесь 5 ч. казеина, 12,5 ч. безвод. пиридина и 5 ч. I нагревают несколько часов при 50—60°; полученный после промывки водой продукт р-ции без вкуса и запаха содержит 40% гваякола. К р-ру 3 ч. гликоколя в 15 ч. воды прибавляют на холоду 4 ч. 0,1 н. NaOH и встряхивают с 8 ч. I, добавляя 2 ч. сухой соды; по окончании р-ции подкисляют, упаривают в вакууме, остаток извлекают эфиром, прибавляют петр. эфир до помутнения и выделяют кристаллы II-гликоколя, т. пл. 158°; аналогично получают II-аланин, т. пл. 136°. Ю. Вендельштейн

9656 П. Производные диэтилстильбэстрола (Derivative of diethylstilbestrol) [Wallace and Tiernan Co., Inc.]. Англ. пат. 711193, 23.06.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 1, 196 (англ.)]

Бензиловый эфир диэтилстильбэстрола [4-(n-окси фенил)-3-(n-бензилоксифенил)-гексен-3] получают по следующим способам: а) при обработке  $\alpha, \alpha'$ -диэтилстильбендиола-4,4' галондным бензилом в присутствии или отсутствии  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ , б) частичным дебензилированием бензинового эфира  $\alpha, \alpha'$ -диэтилстильбендиола-4,4' действием к-т или щелочей или кипячением в присутствии диэтилглицероля или его метилового эфира с KOH или к-той или в) бензилированием диэтилстильбэстрола. В. Уфимцев

9657 П. Способ получения активных диуретиков — ртутных соединений. Эрхарт, Рушиг, Ледичке (Verfahren zur Herstellung von diuretisch wirksamen Quecksilberverbindungen. Ehrhart Gustav, Ruschig Heinrich, Leditschke Heinrich) [Farbwerke Hoechst Akt.-Ges. vormals Meister Lucius & Brünig]. Пат. ФРГ 923788, 21.02.55

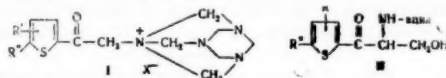
Указанные соединения получают меркурированием

аллилсульфамидов общей ф-лы  $R-SO_2-NHCH_2CH=CH_2$  ( $R$  — арил, содержащий  $\geq 1$  заместителя, способствующего растворению в воде)  $Hg$ -солями или продуктами соединения их с водой или в-вами, содержащими спиртовые группы, лучше при  $50-150^\circ$ . 24 вес. ч. 3-сульфаллиламида бензойной к-ты (получаемого действием аллиламина на хлорангидрид-3-сульфобензойной к-ты) нагревают 4 часа при  $100^\circ$  с 30 вес. ч.  $Hg(COCH_3)_2$  в 200 вес. ч. этиленгликоля, фильтруют и фильтрат выливают в 1000 вес. ч. воды, образовавшийся хлопьевидный осадок несколько раз обрабатывают таким же кол-вом воды, отфильтровывают, а затем растворяют в 60 об. ч. 2 н.  $NaOH$ , фильтруют и выделяют 60 об. ч. 2 н.  $H_2SO_4$  22 вес. ч. ангидрида  $N$ -[( $\gamma$ -оксимеркур- $\beta$ -оксипрокси)-пропил]- $m$ -сульфамидобензойной к-ты. Аналогично при применении пропиленгликоля или глицерина (вместо этиленгликоля) получают 21,2 вес. ч.  $N$ -[( $\gamma$ -оксимеркур- $\beta$ -оксипрокси)-пропил]- $m$ -сульфамидобензойной к-ты, соответственно. 15,6 вес. ч. 1-( $\beta$ -карбоксипропиониламино)-бензол-4-сульфаллиламида нагревают 4 часа при  $100^\circ$  с 15 вес. ч.  $Hg(COCH_3)_2$  в 100 об. ч. этиленгликоля, фильтруют и выливают в 500 мл воды, после 16 час. стояния декантируют воду от сиропообразной массы и еще раз повторяют эту обработку. Сиропообразную массу растворяют в 25 об. ч. 2 н.  $NaOH$  при нагревании, фильтруют и выливают в 4 об. ч. лед.  $CH_3COOH$  и 500 об. ч. воды и отделяют осадок 15 вес. ч. 1-( $\beta$ -карбоксипропиониламино)-бензол-4-сульф- $N$ -( $\gamma$ -оксимеркур- $\beta$ -оксипрокси)-пропиламида. Аналогично при применении пропиленгликоля, глицерина или 1,3-бутилеогликоля получают  $N$ -( $\gamma$ -оксимеркур- $\beta$ -оксипрокси)-,  $N$ -( $\gamma$ -оксимеркур- $\beta$ -диоксипрокси)- и  $N$ -( $\gamma$ -оксимеркур- $\beta$ , $\beta'$ -оксипрокси)-пропиламида 1-( $\beta$ -карбоксипропиониламино)-бензол-4-сульфокислоты. Полученные в-ва пригодны в качестве диуретиков, они не имеют сильно щел. р-цию, обладают меньшим разъедающим действием по сравнению с другими аналогичными препаратами и могут применяться без прибавления теопина в качестве буфера.

В. Уфимцев  
9658 П. Способ получения солей сернокислых эфиров ксилана. Хузеан, Вестфаль, Кикхёфен (Verfahren zur Herstellung von Xylanschwefelsäureestersalzen. Husemann Elfriede, Westphal Otto, Kichhöfen Botho) [Dr. A. Wander Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 922647, 28.02.55  
Соли сернокислых эфиров ксилана (I) с однородной степенью полимеризации и определенным содержанием  $S$  получают деполимеризацией или деполимеризацией и частичным омылением более высокополимеризованных I окислительным или окислительно-кислотным расщеплением. В частности, окислительно-кислотное расщепление проводят до содержания 13,5—18% (лучше ~15,5%) эфирной  $S$ , а степень полимеризации при расщеплении устанавливают на величину  $Z\eta$  0,003—0,1 (лучше 0,006); расщепление проводят в присутствии буферных в-в, а также катализат. действующих ионов тяжелых металлов. К 1300 мл технич. пиридина при  $30-40^\circ$  при размешивании приливают 300 мл  $ClSO_3H$ , нагревают до  $65^\circ$ , приливают 150 г ксилана и размешивают 2,5 часа при  $80^\circ$ , приливают ~4000 мл  $CH_3OH$ , выдвинувшую пиридиновую соль отфильтровывают и растворяют в 800 мл воды. К р-ру приливают 400 мл 0,5%-ного водн. р-ра  $ClO_2$ , после 12 час. стояния р-р при энергичном размешивании выливают в смесь 4800 мл  $CH_3OH$  и 250—300 мл 33%-ного водн.  $NaOH$  (поддерживая щел. р-цию на фенолфталеин) прибавлением ~40 мл конц.  $CH_3COOH$  устанавливают на pH 6, фильтрованием и промывкой  $CH_3OH$ , ацетоном и эфиром и сушкой при  $50^\circ$  выделяют 300—350 г  $Na$ -соли I ( $Z\eta$  0,031—0,034,  $S$  17,5—18,5%), 200 г I растворяют в 590 мл воды при  $97^\circ$ , при встряхивании приливают

8,16 мл 5 н.  $H_2SO_4$  и 100 мл нагретой до  $80^\circ$  33%-ной  $H_2O_2$ , оставляют стоять ~30 мин. при  $97^\circ$  и быстро нейтрализуют 70—75 мл 5 н.  $NaOH$  и обесцвечивают несколькими каплями р-ра  $ClO_2$ . Полученный р-р диализуют дистил. водой (до отрицательной р-ции на  $SO_4$ -ион), диализат фильтруют, упаривают в вакууме при  $45^\circ$  до 200 мл и прибавлением 800 мл смеси спирта с ацетоном (1 : 1) и немного  $Na$ -ацетата осаждают 70—80 г I ( $Z\eta$  0,00422,  $S$  15—15,5%). К р-ру 186 г диализованного продукта в 512 мл воды при pH 3—6 при размешивании приливают 290 мл ацетона (помутнение), р-р очищают центрифугированием или длительным отстаиванием, вновь приливают 20 мл, а затем 25 мл ацетона и отделяют маслянистые фракции ( $Z\eta$  0,00528 и 0,00481). Очищ. р-р выливают в смесь 1250 мл спирта и 750 мл ацетона, отделяют и промывают (как выше указано), получают 110—120 г I ( $Z\eta$  0,0034—0,0048, в среднем 0,00422;  $S$  15—15,5%). Приведены еще 5 примеров аналогичного расщепления; в качестве окислителя, кроме  $H_2O_2$ , применяют также  $Fe^{3+}$ -соли. Полученные низкополимерные I задерживают свертывание крови и являются ценными лекарственными средствами.

В. Уфимцев  
9659 П. Получение тиениламино-1,3-пропандиолов. Герман (Preparation of thienyl amido-1,3-propanediols. Hermann Edward C.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2714111, 26.07.55  
Гидролизом соединения ф-лы (I): ( $R'$  — H или низший алкил;  $R''$  — H, галогид,  $NO_2$ , или низший алкил;  $X$  — Cl или Br) получают соответствующее аминопроизводное, при ацилировании которого получают соответствующее  $N$ -ацильное соединение. Из последнего



при обработке  $HCON$  и разб. щелочью о разуксется соединение ф-лы (II). При действии на него боргидрида  $Na$  выделяют  $N$ -ацильное производное соответственного 1,3 пропандиола, из которого путем дальнейшего ацилирования синтезируют  $O,O,N$ -триацилпроизводное. Затем приводит полный гидролиз этого соединения к-той в водн. среде, причем дальнейшее ацилирование приводит к получению  $N$ -моноацилпроизводного.

Е. Покровская  
9660 П. Способ получения новых замещенных дифенилтиомочевин. Хьюбнер, Шолл (Procédé pour la préparation de nouvelles diphenyl-thiourées. Huebner Charles F., Scholz Caesar R.) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1073588, 27.09.54 [Prod. pharm., 1955, 10, № 2, 109 (франц.)]

Замещенный в пара-положении фениламин вводят в р-цию с фенилтиотиоцианатом, галоидангидридом фенилтиокарбаминной к-ты или эфиром (напр., алкильным, в том числе этиловым) фенилтио- или фенилдитиокарбаминной к-ты.

А. Травин  
9661 П. Производные арилеульфона. Идзуми, Кимото (Aryl sulfone derivatives. Izumi Michimasa, Kimoto Hisanori) [Yoshitomi Drug Manuf. Co.]. Япон. пат. 1873, 30.04.53 [Chem. Abstr., 1955, 49, № 1, 373 (англ.)]

Нагревают 10 г  $n-O_2NC_6H_4SCH_2CH(OCOCH_3)Cl$  в 20 г ацетона и 30 г  $CH_3COOH$  с 6 г  $KMnO_4$  1 час при  $30^\circ$ , дают стоять 1 час, обесцвечивают прибавлением  $H_2O_2$  и концентрируют в вакууме. Получают 9 г  $n-O_2NC_6H_4SO_2CH_2CH(OCOCH_3)Cl$ , т. пл.  $112^\circ$  (из  $CH_3OH$ ).

О. Магидсон  
9662 П. 2-Окси-4-тиоуредобензойные кислоты (4-thioureido-2-hydroxybenzoic acids) [Farbenfabriken Bayer]. Англ. пат. 707590, 21.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, part 11, i1845—i1846 (англ.)]

Патентуются указанные к-ты как противотуберкулезные средства и их шел. соли, в которых тиоуреидогруппа имеет ф-лу  $\text{NHCSNR}'\text{R}''$ , где  $\text{R}'$  — Н или органич. радикал  $\text{R}''$  — Н, или низший алкил. 2-Окси-4-тиоуреидобензойную к-ту (разл. 177—179°) получают обработкой 25%-ным  $\text{NH}_3$  3-окси-4-карбоксифенилизотиопаната при 20° в течение 16 час. Описано получение 2-окси-4-метил- и 2-окси-4-аллилтиоуреидобензойных к-т (разл. 180 и 184°, соответственно), Na-соли N-метил-N-(2-сульфэтил)-N'-(3-окси-4-карбоксифенил)-мочевины, N-метил-N-карбоксиметил-N'-(3-окси-4-карбоксифенил)-мочевины, т. пл. 245—247° (разл.), Na-соли N-(5-диэтиламино-н-пентил-2)-N'-(3-окси-4-карбоксифенил)-мочевины, N-анилино-N'-(3-окси-4-карбоксифенил)-мочевины, т. пл. 170—171° (разл.), ди-(3-окси-4-карбоксифенил)-мочевины (разл. 203—208°), N-(4-метилпиримидил-2)-N'-(2-окси-4-карбоксифенил)-мочевины и соединений общей ф-лы  $4,3,1\text{-HOCC}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{NHCSNR}'\text{R}''$ , в которой  $\text{NR}'\text{R}''$  —  $\text{NHC}_6\text{H}_5$  (разл. 195°), —  $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$  (н), пиперидино- (разл. 140—142°), 2'-пиридиламино- (разл. 190—191°), 2'-тиазолп-амино- (разл. 185°), глудазино- (разл. 208—209°), этиленмино- (разл. 150°), SS-диоксидотетрагидротенил-3-амино- и карбоксигидразиногруппа (разл. 188°).

Я. Кантор

9663 П. Усовершенствование способов получения афоров никотиновой кислоты (Perfectionnements apportés aux procédés pour préparer des esters de l'acide nicotique) [DR. Karl Thomae G. m. b. H. Chem. Pharmazeutische Fabrik]. Франц. пат. 1067820, 18.06.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 6, 1219 (франц.)]

Обрабатывают никотиновую к-ту, ее ангидрид или хлорангидрид моноалкильными, арильными, а-аралкильными эфирами этиленгликолей или же переэтерифицируют алкильные эфиры никотиновой к-ты указанными эфирами этиленгликолей, в частности эфиром этиленгликоля или диэтиленгликоля. О. Магидсон

9664 П. Производство бензидрильных эфиров амноспиртов, содержащих третичную аминогруппу. Филлипс (Manufacture of benzohydril ethers of amino alcohols in which the amino group is tertiary. Phillips R. F.). [Merck & Co., Inc.]. Англ. пат. 708911, 12.05.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, part 11, 11649 (англ.)]

Дифенилдиазометан реагирует с амноспиртами, содержащими третичную аминогруппу с образованием  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}$ -эфиров указанных спиртов. Дифенилдиазометан и тропин в бэл. при ~85° образуют  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}$ -тропинный эфир (бромгидрат  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{ON} \cdot \text{HBr}$ , т. пл. 247—248° (разл.); йодметилат, т. пл. 243—245° (с разл.); йодметилат  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{ONJ}$ , т. пл. 255—258° (разл.); метилсульфонат  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{ON} \cdot \text{S}$ , т. пл. 138—140°). Получены следующие соединения:  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}$ -ф-тропинный эфир,  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{ON}$ , т. пл. 63—65°, 4-окси-1-метилпиперидин-CH- $(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -эфир (бромгидрат  $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{ON} \cdot \text{HBr}$ , т. пл. 201—202°); бензидрил-N,N-диметиламин, т. пл. 69—70° (хлоргидрат, т. пл. 165—165,5°) 4-окси-1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин-CH- $(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -эфир (бромгидрат  $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{ON} \cdot \text{HBr}$ , т. пл. 229—230° (разл.)). Полученные соединения обладают высокой антигистаминной и атропиновой активностью. Л. Герман

9665 П. Способ получения N-алкил-ди-N-аралкиламинов. Панц (Verfahren zur Herstellung von N-Alkyl-di-N-aralkylaminen. Panz Hermann). Пат. ГДР 7993, 9.10.54

Ди-N-аралкиламины или их соли гидрируют в водн. или неводн. среде, при 20° или повышенной т-ре, нормальном или повышенном давлении  $\text{H}_2$  в присутствии алифатич. альдегидов и катализаторов из группы Ni или благородных металлов. Формальдегид вводят сразу в избытке, в случае альдегидов с числом атомов C > 1, их прибавляют постепенно во время гидрирования,

причем к реакционной смеси добавляют  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Полученные соединения представляют интерес как спазмолитич. средства. 50 г  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$  (I) в 210 мл пропанола гидрируют при 20° и атмосферном давлении в присутствии 50 мл 40%-ного  $\text{CH}_3\text{O}$  и 2,5 скелети. Ni-катализатора (II). После обработки 50 мл конц. HCl получают 55 г (90,2%)  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{NCH}_3 \cdot \text{HCl}$  (III), т. пл. 161° (из ацетона) 14 г I в 66 мл этанола встряхивают с  $\text{H}_2$  в присутствии 1,3 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и 1,0 II, добавляя в течение 3 час. смесь 7 г  $\text{CH}_3\text{CHO}$  и 44 мл этанола. Получают 14,6 г (81,2%)  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{N} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_3$ , т. пл. 135—137° (из ацетона). I-HCl + 40%-ный  $\text{CH}_3\text{O}$  + II-III 93,3%, т. пл. 159—161° (из ацетона).

Б. Диткин

9666 П. Способ получения четвертичных солей основных эфиров динафтила. Шулер (Verfahren zur Herstellung quartärer Salze von basischen Äthern des Dinaphthyls. Schuler Leonhard) [Knoll Akt.-Ges., Chemische Fabriken]. Пат. DPF 929611 30.06.55

Обладающие (в виде бис-соединений) общим противобактериальным действием как против грамположительных микроорганизмов, так и против грамнегативных бактерий, в особенности *Bacillus Coli*, четвертичные соли основных эфиров динафтила (I) общей ф-лы  $\text{R}[\text{OR}^4\text{N}(\text{R}^1)(\text{R}^2)\text{R}^3]_2$  ( $\text{R}$  — замещ. динафтил;  $\text{R}^1$  — арилалкил, циклоалкил или алкил не менее чем с 5 атомами C;  $\text{R}^2$  и  $\text{R}^3$  — алкил или вместе с атомом N образуют гетероцикл; остаток;  $\text{R}^4$  — алкилен не менее чем с 2 атомами C) получают р-цией замещ. диоксидинафтила с диалкиламиноалкилгалогенидами; бис-четвертичные соли I получают последующей обработкой третичных основных эфиров динафтила такими галоидными алкилами, что у образующихся четвертичных атомов N будет содержаться по крайней мере один арилалкил или алкил не менее чем с 5 атомами C. Галоидный анион I может быть заменен на другие кислотные анионы. В р-ре 18 г Na в 1 л  $\text{CH}_3\text{OH}$  растворяют 111,7 г 2,2'-диоксидинафтила-1,1' при нагревании, отгоняют  $\text{CH}_3\text{OH}$ , заменяя его на 800 мл толуола, приливают в течение 12 час. 150 — 180 г свежеперегнанного β-диэтиламиноэтилхлорида и нагревают еще 12 час. при 100°, отделяют осадок NaCl, концентрируют, разбавляют эфиром и экстрагируют HCl (к-той); кислоту вытяжку подщелачивают и извлекают эфиром; перегонкой эфир. вытяжки выделяют 2,2'-бис-(β-диэтиламиноэтокси)-динафтил-1,1' (II), выход 80 — 87%, т. кип. 253 — 258°/0,15 мм. Р-р 179 г II в 700 мл этилацетата вместе со 160,5 г хлористого бензила нагревают 2 дня при 100°, удаляют этилацетат, остаток растворяют в горячей воде и извлекают примеси эфиром; испарением воды и сухой остатка в вакууме получают бис-хлорбензилат II, выход 90 — 95%, т. пл. 84 — 118°. Аналогично получают следующие в-ва: бис-бром-(п-хлорбензилат) II, т. пл. 120 — 144° (разл.); 6,6'-дибром-2,2'-бис-(β-диэтиламиноэтокси)-динафтил-1,1' (III), т. кип. 250 — 260°/0,1 мм. т. пл. 65°; [бис-(п-хлорбензилат)] III, выход ~ 90%, т. пл. 93°; бис-(бром-(п-бромбензилат)] III, т. пл. 135 — 162° (разл.); бис-[бром-(α-нафтилметилат)] III, т. пл. 78 — 90°; бис-[бром-(β-нафтилметилат)] III, т. пл. 79° (разл.); бис-(йод-н-амилат) III, т. пл. 100° (разл.); бис-(хлор-бензилат)-6,6'-дихлор-2,2'-бис-(β-диэтиламиноэтокси)-динафтила-1,1', т. пл. 85 — 95° (разл.); бис-(йод-н-амилат) - 6,6'-дибром - 2,2'-бис-(β-пиперидиноэтокси)-динафтила-1,1', т. пл. 110 — 125°; бис-(N-бензилатомоний-хлорат)-6,6'-дибром-2,2'-бис-(β-диэтиламиноэтокси)-динафтила-1,1', т. пл. ~ 100°.

В. Уфимцев

9667 П. Новые бис-четвертичные соли и способ их получения. Лидс, Ашли (Nouveaux sels bis-quaternaires et leurs procédé de préparation. Leeds William C., Ashley Julius N.) [May and Baker Ltd.]. Франц. пат. 1091687, 14.04.55 [Prod. pharmac., 1955, 10, № 9, 559 (франц.)]



Получают дитретичный амин ф-лы  $R^1R^2NC_6H_4(CH_2)_n-NR^3R^4$  или соль моночетвертичного амина, содержащего группы  $R^5$  или  $R^6$ , и переводят в четвертичные соединения при помощи алкилирующих средств (метил-, или этилгалогенидов, или *n*-толуолсульфонатов). Напр., вводят в *p*-ципо амин ф-лы  $R^1R^2R^3N^+C_6H_4(CH_2)_nX$  ( $X = H$ , или кислотный остаток) с третичным амином ф-лы  $R^4R^5R^6N$ . Во всех этих соединениях радикалы  $R^1 - R^6$  могут быть одинаковыми или различными и являются алкильными остатками, содержащими не более 4 атомов  $C$ ;  $n = 3 - 10$ ,  $N$  не связан с метилом, если  $n = 3$ .

О. Магидсон

**9668 П.** Способ получения производных бигуанида. Бертюэлл, Краутер, Керд, Хендри, Ричардсон, Роз (Verfahren zur Herstellung von Biguanidderivaten. Birtwell Stanley, Crowther Albert Frederick, Curd Francis Henry Swinden, Hendry James Allan, Richardson Dora Nellie, Rose Francis Leslie) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Пат. ФРГ 924513, 3.03.55

Производные бигуанида общей ф-лы  $RXN^1 - C(=N^2Y) - N^3H - C(=N^4R') - N^5R''R'''$  ( $R$  — остаток углеводорода;  $R'$ ,  $R''$  и  $R'''$  —  $H$  или углеводородный остаток, причем 1 или 2 остатка, обозначенные  $R'$ ,  $R''$ ,  $R'''$ ,  $X$  и  $Y$  — арилы; кроме того, некоторые или все эти группы содержат один или несколько заместителей неокислотного характера) получают *p*-дий аминсоединения общей ф-лы  $R^1NHR^2$  с *S*-замещ. гуанилизотимочевойной общей ф-лы  $RXN - C(=NY) - N^1H - C(=N^2R') - SZ$  ( $Z$  — алкил или замещ. алкил) или с гуанилизотимочевойной общей ф-лы  $RXN - C(=NY) - N^1H - C(=S) - N^2HR'$ . *p*-цию проводят в первом случае преимущественно, а во втором обязательно в присутствии десульфировующих средств (в дальнейшем изложении приняты следующие обозначения: ОС — основание, ХГ — хлоргидрат, БГ — бромгидрат, ИГ — йодгидрат, АЦ — ацетат). 27,9 ч. ХГ  $N^1$ -(*n*-хлорфенилгуанил)- $N^2$ -метилтиомочевина, т. пл. 177—178° (ОС получают *p*-дий *n*-хлорфенилгуанидина с метилизотионцианатом), 75 ч.  $CH_3OH$  и 5,4 ч.  $CH_3ONa$  размешивают 10 мин. при 20°, прибавляют 25 ч. изопропиламина и 43 ч.  $HgO$  и размешивают 18 час. при 20°; нерастворимый минер. осадок отфильтровывают и упаривают фильтрат досуха в вакууме. Остаток извлекают небольшим кол-вом этилацетата при нагревании и по охлаждению отфильтровывают кристаллич. осадок, растворяют его в избытке холодной 7%-ной  $HCl$  (*n*-ты) и обработкой профильтрованного кислого *p*-ра избытком  $NH_4OH$  выделяют моно-ХГ $N^1$ -(*n*-хлорфенил)- $N^4$ -метил- $N^5$ -изопропилбигуанида, т. пл. 205—206° (из воды). 30,7 ч. ХГ  $N^1$ -(*n*-хлорфенилгуанил)- $N^2$ -изопропилтиомочевина (т. пл. 178°), 60 ч.  $Pb$ -глетта и 240 ч. насыщ. при 20° *p*-ра  $NH_3$  в спирте размешивают 16 час. при 40—45°, фильтруют и упаривают досуха в вакууме, извлекают ацетоном и подкислением 20%-ным *p*-ром лед.  $CH_3COOH$  в ацетоне выделяют АЦ  $N^1$ -(*n*-хлорфенил)- $N^5$ -изопропилбигуанида, т. пл. 188°; ХГ, т. пл. 249—250° (из воды); ИГ, т. пл. 170° (из воды); ОС, т. пл. 130—131° (из толуола). К *p*-ру 27 ч. ОС  $N^1$ -(*n*-хлорфенилгуанил)- $N^2$ -изопропилтиомочевина (т. пл. 100—101°) в 75 ч.  $CH_3OH$  прибавляют 12 ч. изопропиламина и 43 ч.  $HgO$  и 12 час. размешивают при 20°, фильтруют, *p*-р упаривают досуха в вакууме; остаток извлекают 180 ч. этилацетата и прибавлением к экстракту спирт. *p*-ра  $HCl$  до исчезновения шел. *p*-дии на бриллиантовый желтый выделяют ХГ  $N^1$ -(*n*-хлорфенил)- $N^4$ ,  $N^5$ -диизопропилбигуанида, т. пл. 254° (из сп. или воды). Аналогично описанным выше методом получают производные  $N^1$ -(*n*-хлорфенил)-бигуанида [указаны заместители у атомов  $N$ , соль и т. пл. в °C (из *p*-р-теля)]:  $N^5$ -метил, ХГ, 230—231;  $N^6$ -этил, ХГ, —, АЦ, 162;  $N^6$ -*n*-пропил,

ХГ, —, ОС, 58,5—60;  $N^5$ -*n*-бутил, ХГ, 208 (из воды), АЦ, 158, ОС, 159—160;  $N^6$ -(*n*-хлорфенил), ХГ, 250 (из сп.);  $N^5$ ,  $N^6$ -диметил, ОС, 171—172 (из бал.);  $N^5$ -метил- $N^6$ -изопропил, ИГ, 224, АЦ, 212—213;  $N^2$ -(*n*-хлорфенил)- $N^5$ -изопропил, АЦ, 176 (из хлорбензола);  $N^2$ ,  $N^6$ -диметил, ХГ, 177—179;  $N^2$ -этил- $N^5$ -метил, ХГ, 174;  $N^4$ ,  $N^5$ -диметил, ХГ, 250 (из воды);  $N^2$ -метил- $N^3$ -этил, ХГ, 175—177;  $N^2$ -изопропил- $N^5$ -этил, ХГ, 178—179 (из сп. + этилацетат (I));  $N^2$ -*n*-пропил- $N^5$ -этил, ХГ, 136 (из I);  $N^2$ -*n*-бутил- $N^5$ -этил, ХГ, 152 (из I);  $N^2$ -изобутил- $N^5$ -этил, ХГ, 175;  $N^2$ -метил- $N^3$ -*n*-пропил, ХГ, 177—179;  $N^2$ -этил- $N^5$ -*n*-пропил, ХГ, 175—177;  $N^2$ -метил- $N^5$ -*n*-бутил, ХГ, 160;  $N^2$ -этил- $N^5$ -*n*-бутил, ХГ, 177;  $N^4$ -метил- $N^5$ -*n*-пропил, ХГ, 164 (из воды);  $N^4$ -метил- $N^5$ -*n*-бутил, ХГ, 172—173;  $N^4$ -*n*-пропил- $N^5$ -*n*-бутил, ХГ, 163—164 (из воды);  $N^3$ ,  $N^5$ ,  $N^6$ -триметил, АЦ, 172 (из I);  $N^2$ -этил- $N^5$ ,  $N^6$ -диметил, АЦ, 185 (из I);  $N^2$ ,  $N^6$ -диметил- $N^5$ -изопропил, АЦ, 192—194;  $N^2$ -метил- $N^5$ ,  $N^6$ -диэтил, АЦ, 165—167;  $N^2$ -метил- $N^6$ -(*n*-хлорфенил), ХГ, 239;  $N^2$ -этил- $N^5$ -(*n*-хлорфенил), ХГ, 174—176;  $N^2$ -метил- $N^5$ -(*n*-толил), АЦ, 159—160,5;  $N^2$ -метил- $N^5$ -изопропил, дихлоргидрат (+1 $H_2O$ ), 169 (разл.);  $N^2$ -этил- $N^5$ -изопропил, ХГ, (+0,5 $H_2O$ ), 171—172 (из I);  $N^3$ ,  $N^6$ -диизопропил, ХГ, 200—202 (из I);  $N^2$ -*n*-бутил- $N^5$ -изопропил, ХГ, 182,5 (из I);  $N^2$ -фенил- $N^5$ -изопропил, АЦ, 172 (из хлорбензола);  $N^2$ -(*n*-толил)- $N^5$ -изопропил, АЦ, 174—176 (из хлорбензола); 3,4-дихлорфенил-5-изопропил, ОС, 244—245 (из воды); *n*-бромфенил-5-изопропил, ОС, 242—244 (из воды); *n*-метоксифенил-5-изопропил, ХГ, 231 (из этилацетата),  $N^2$ ,  $N^4$ -диметил- $N^5$ -изопропил, ХГ, 177—178 (из I);  $N^2$ -этил- $N^4$ -метил- $N^5$ -изопропил, ХГ, 152 (из I);  $N^2$ -этил- $N^5$ -метил- $N^5$ -изопропил, АЦ, 184;  $N^2$ ,  $N^4$ -диэтил- $N^5$ -изопропил, ХГ, 145—146;  $N^2$ -(*n*-хлорфенил)- $N^4$ -этил- $N^5$ -изопропил, ОС, 167—169 (из хлорбензола);  $N^4$ ,  $N^5$ -диизопропил, ХГ, 254 (из воды); а также следующие производные бигуанида [указаны заместители у атомов  $N$ , соль и т. пл. в °C (из *p*-р-теля)]:  $N^1$ -(4-хлор-3-метилфенил)- $N^5$ -изопропил, ХГ, 243—245;  $N^1$ -(3-хлор-4-метилфенил)- $N^5$ -изопропил, ХГ, 256;  $N^1$ -(*n*-фторфенил)- $N^5$ -изопропил, ХГ, 250—251;  $N^1$ -(3,4-дихлорфенил)- $N^5$ -изопропил, ХГ, 244—245;  $N^1$ -(3,5-дихлорфенил)- $N^5$ -изопропил, ХГ, 239—240;  $N^1$ -(*n*-йодфенил)- $N^5$ -изопропил, ХГ, 239;  $N^1$ -(3,4,5-трихлорфенил)- $N^5$ -изопропил, ХГ, 254—255;  $N^1$ -(3-хлор-4-бромфенил)- $N^5$ -изопропил, ХГ, 226;  $N^1$ -(3-хлор-4-йодфенил)- $N^5$ -изопропил, ХГ, 219;  $N^1$ -(3,5-дихлор-4-бромфенил)- $N^5$ -изопропил, ХГ, 244—245;  $N^1$ -(3-йодфенил)- $N^5$ -изопропил, ХГ, 246;  $N^1$ -(4-хлор-3-бромфенил)- $N^5$ -изопропил, ХГ, 239;  $N^1$ -(4-йод-3-бромфенил)- $N^5$ -изопропил, ХГ, 236;  $N^1$ -(3,4-дибромфенил)- $N^5$ -изопропил, ХГ, 240;  $N^1$ -(3-бромфенил)- $N^5$ -изопропил, ХГ, 226;  $N^1$ -(4-бром-3-йодфенил)- $N^5$ -изопропил, ХГ, 239;  $N^1$ -(3,4-дйодфенил)- $N^5$ -изопропил, ХГ, 237;  $N^1$ -(4-хлор-3-йодфенил)- $N^5$ -изопропил, ХГ, 238;  $N^1$ -(*n*-бромфенил)- $N^5$ -*n*-пропил, ХГ, 221—222;  $N^1$ -(*n*-бромфенил)- $N^5$ -*etop*-бутил, ХГ, 255—256;  $N^1$ -(*n*-бромфенил)- $N^5$ -*n*-бутил, ХГ, 210;  $N^1$ -(*n*-бромфенил)- $N^5$ -этил, ХГ, 232;  $N^1$ -(*n*-бромфенил)- $N^5$ -изопропил, ХГ, 243—244;  $N^1$ -(*n*-бромфенил)- $N^2$ -метил- $N^5$ -изопропил, ХГ, 178;  $N^1$ -(*n*-бромфенил)- $N^2$ -этил- $N^5$ -изопропил, ОС, 180;  $N^1$ -(*n*-йодфенил)- $N^2$ -метил- $N^5$ -изопропил, ХГ, 212—214;  $N^1$ -(*n*-йодфенил)- $N^2$ -этил- $N^5$ -изопропил, ХГ, 219—220;  $N^1$ -фенил- $N^5$ ,  $N^6$ -диметил, ХГ, 238 (из I);  $N^1$ -(*n*-толил)- $N^5$ -изопропил, АЦ, 179—181;  $N^1$ -(*m*-хлорфенил)- $N^5$ ,  $N^6$ -диэтил, ХГ, 227, ИГ, 218—219 (из воды);  $N^1$ -(*n*-анизил)- $N^5$ -изопропил, ХГ, 230—231;  $N^1$ -(*n*-йодфенил)- $N^5$ -изопропил, ХГ, 250—251. Кроме указанных в-в, получают также следующие соединения: а) производные тимочевина (указаны заместители у атомов  $N$ , соли и т. пл. в °C).  $N^1$ -(*n*-хлорфенилгуанил)- $N^2$ -*n*-пропил, 108;  $N^1$ -(*n*-хлорфенилгуанил)- $N^2$ -*n*-бутил, 172;  $N^1$ [ $N^1$ , $N^1$ -(*n*-хлорфенил)- $N^1$ гуанил]- $N^2$ -изопропил, 154—156;  $N^1$ [ $N^1$ -(*n*-хлорфенил)- $N^1$ гуанил]- $N^2$ -изопропил, 133—135;  $N^1$ [ $N^1$ -(*n*-хлорфенил)- $N^1$ -(*n*-толил)-гуанил]- $N^2$ -изопропил, 138—140;  $N^1$ -(*n*-хлорфенил)- $N^2$ -этилгуанил, 133—134;  $N^1$ -(*n*-хлорфенил)- $N^2$ -изопропилгуа-

нил, 144; N<sup>1</sup>-(*n*-хлорфенил)-N<sup>2</sup>-*n*-бутилгуанил, 110,5; N<sup>1</sup>-(*n*-бромфенил)-N<sup>2</sup>-(изопропилгуанил), 146; N<sup>1</sup>-(*n*-хлорфенил)-N<sup>2</sup>-(*N*, *N*-диметилгуанил), 160—161; N<sup>1</sup>-фенил-N<sup>2</sup>-(*N*, *N*-диметилгуанил), 164; N<sup>1</sup>-(*n*-хлорфенил)-N<sup>2</sup>-(*n*-хлорфенил)-гуанил, 146—148; N, *N*-диэтилгуанил, 118—120; N-*n*-бутилгуанил, 144—145; *n*-йодфенилгуанил, ХГ, 191; N<sup>1</sup>-[N-(*n*-хлорфенил)-N<sup>1</sup>-метил-гуанил]-N<sup>2</sup>-изопропил, ХГ, 173; N<sup>1</sup>-[N-(*n*-хлорфенил)-N<sup>1</sup>-этилгуанил]-N<sup>2</sup>-изопропил, 132—133; N<sup>1</sup>-(*n*-хлорфенил)-N<sup>2</sup>-(*N*-метил-N<sup>1</sup>-изопропилгуанил), 128; N-(*n*-хлорфенил)-гуанил, 165; б) производные S-метилизотиомочевин: N-(*n*-хлорфенилгуанил), ИГ, 165—166; N-изопропилгуанил, ИГ, 155—157; N-метил-N-изопропилгуанил, ИГ, 183—184; N, *N*-диэтилгуанил, ИГ, 133—134; N<sup>1</sup>-(*n*-хлорфенилгуанил)-N<sup>2</sup>-изопропил, 92; в) производные S-этилизотиомочевин: N<sup>1</sup>-(*n*-хлорфенил)-N<sup>2</sup>-изопропилгуанил, БГ, 146—148; N<sup>1</sup>-(*n*-хлорфенил)-N<sup>2</sup>-(*N*, *N*-диметилгуанил), БГ, 204; N-(*n*-толил)-гуанил, ИГ, 169—171; и г) N-(*n*-хлорфенилгуанил)-S-бензил-изотиомочевина, ХГ, 226—227. Полученные производные бигуанида пригодны частично в качестве лекарственных средств (в частности, против малярии) или в качестве промежуточных продуктов для их получения.

В. Уфимцев

9669 П. Способ получения 2,4-диамино-5-*n*-хлорфенил-6-этилпиримидина. Хитчинс, Расселл (Verfahren zur Herstellung von 2,4-Diamino-5-p-chlorphenyl-6-äthylpyrimidin. Hitchens George H., Russell Peter Byrom) [The Wellcome Foundation Ltd]. Пат. ФРГ 934947, 10.11.55

Применяемое в терапии для лечения малярии производное 5-*n*-хлорфенил-6-этилпиримидина (I)—2,4-диамино-I получают обработкой S или P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 2-амино-4-окси-5-*n*-хлорфенил-6-этилгидропиримидина (II) и превращением полученных 2-амино-4-окси-I или 2-амино-4-меркапто-I обычными способами в 2,4-диамино-I. Смесь тонкоизмельченных 5 г II и 12 г S нагревают при 190—210° до прекращения выделения H<sub>2</sub>S (~3 час.). Избыток S извлекают CS<sub>2</sub>, остаток растворяют в *p*-ре NaOH, осаждают уксусной к-той, для очистки растворяют в разб. NaOH, обрабатывают углем и кипящей разб. CH<sub>3</sub>COOH и выделяют 3,5 г бесцветных игл 2-амино-4-окси-I, т. пл. 271°, ацетильное производное, т. пл. 262°. Смесь 10 г 2-амино-5-окси-I, 25 г P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> и 70 мл тетрагидронафталина нагревают 2 часа при 170—175°, по охлаждению разбавляют петр. эфиром и фильтруют. Твердый остаток растворяют в смеси 200 мл воды и 50 мл конц. NH<sub>3</sub>, обрабатывают углем и осаждают избытком лед. CH<sub>3</sub>COOH; осадок перекристаллизуют из бензола и получают 5,1 г светло-желтых призм 2-амино-4-меркапто-I, т. пл. 231°; при *t*-ре *p*-ции 190° получают 2,4-димеркапто-I, т. пл. 317° (желтые призмы из бэл.). В запаянной трубке нагревают при 180° в течение 16 час. смесь 2,5 г 2-амино-4-меркапто-I и 50 мл 30%-ного спиртового NH<sub>3</sub>, по охлаждению *p*-р выпаривают досуха, остаток обрабатывают разб. NaOH и фильтруют; после перекристаллизации получают 1,2 г бесцветных кристаллов 2,4-диамино-I, т. пл. 235°; из промывного *p*-ра NaOH получают 1,1 г исходного продукта; выход 2,4-диамино-I можно повысить нагреванием 16 час. при 190° или 48 час. при 180°. Получаемый дегидрированием II с помощью S 2-амино-4-окси-I превращают в 2,4-диамино-I обработкой P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> и нагреванием 2-амино-4-меркапто-I с спиртовым NH<sub>3</sub>, как описано выше. Исходный продукт II получают конденсацией гуанидина с  $\alpha$ -*n*-хлорфенил- $\beta$ -этилакрилонитрилом.

Ю. Вендельштейн

9670 П. Щелочные и щелочноземельные соли неорганических эфиров N-гетероциклических 1-фенол-4-сульфамидов. Халткунст, Уэбб (Alkaline and alkaline earth salts of inorganic esters of N-heterocyclic-phenol-4-sulfonamides. Hultquist Mar-

tin E., Webb John S.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 505581, 7.09.54

Для получения соединения общей ф-лы:  $\text{N-X-OC}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{N}_2\text{M}$  (X — SO<sub>2</sub>M, —PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>, —PO<sub>3</sub>HM, Z — гетероцикл, M — катион) на соединения общей ф-лы  $\text{N-HOC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}_2\text{ZH}$  действуют в присутствии третич. органич. оснований в безводн. органич. *p*-рителе SO<sub>2</sub>, POCl<sub>3</sub>, ClSO<sub>3</sub>H, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, делая продукты *p*-ции щелочными при помощи гидроокисей, карбонатов, окисей производных от M. В частности указывается моноатриевая соль эфира HSO<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>NH, получаемая нейтрализацией *p*-ра двуватриевой соли к-той, выпариванием *p*-ра до кристаллизации, очистки и обезвоживанием продукта.

О. Магидсон

9671 П. Способ получения 4-(бензолсульфамидо)-2,6-диметилпиримидинол, содержащих в пара-положении к сульфамидной группе заместитель, который можно перевести в первичную аминогруппу (Verfahren zur Herstellung von 4-(Benzolsulfonamid)-2,6-dimethylpyrimidin, die in p-Stellung zur Sulfonamidogruppe einen in die primäre Aminogruppe überführbaren Substituenten besitzen) [Nordmark-Werke G. m. b. H.]. Швейц. пат. 297013, 17.05.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 5, 1099 (нем.)]

Бензолсульфологены, содержащие указанные заместители, вводят в *p*-цию с 4-амино-2,6-диметилпиримидином. *p*-цию ведут в отсутствие воды в органич. *p*-рителе, не содержащем OH-групп, с применением триметиламина в качестве катализатора. Из *n*-ацетиламинобензолсульфохлорида получают 4-(*n*-аминобензолсульфамидо)-2,6-диметилпиримидин. Указанные соединения являются лекарственными *in vivo*.

Б. Дяткин

9672 П. Способ получения новых 1-фенил-2,3-диметил-4-амино-5-пиразолон-N-фосфорнокислых диалкил- и диаралкил-эфиров (Verfahren zur Darstellung von neuen 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolon-N-phosphorsäure-dialkyl- bzw. -diaralkylestern) [Hilfsgemeinschaft zur Linderung der Not]. Австр. пат. 179293, 10.08.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 7, 1564 (нем.)]

Для получения указанных соединений общей ф-лы (RO)<sub>2</sub>—P(=O)—NH—C=C(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)CO на 1-фенил-2,3-диметил-4-амино-5-пиразолон в присутствии реагентов, связывающих галогеноводород, действуют соединениями ф-лы (RO)<sub>2</sub>POX (в ф-лах R — алкил или аралкил, X — галоген). Диэтил- (т. пл. 122°), диизопропил-, ди-*n*-бутил-, диизоамил- и дибензилпроизводные, обладают антипиретич. действием.

А. Бородаченко

9673 П. Способ получения индолилфенилэтилимидазолинов. Эрхарт, Ледичке (Verfahren zur Herstellung von Indolyl-phenyl-äthyl-imidazolinen. Ehrhart Gustav, Leditschke Heinrich) [Farbwerke Hoechst A.-G.]. Пат. ФРГ 929065, 20.06.55

2-(2'-индолил)-3''-(2'-фенил)-этилимидазолины ф-лы (I):  $\text{XCH(Y)CH}_2\text{C}=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$  (X — фенил, Y — индолил), замещенные или незамещенные в фенильном и (или) индолильном радикалах, получают из эфиров  $\alpha$ -цианкоричных к-т и индолилмагнийгалогенидов через эфиры  $\alpha$ -циан- $\beta$ -индолил- $\beta$ -фенилпропионовых к-т; последние после омыления и декарбоксилирования образуют соответствующие аминоефиры при действии спирта и HCl; аминоефиры, реагируют с этилендиаминном с образованием I. Из метилового эфира  $\alpha$ -цианкоричной к-ты (II) и индолилмагнийбромидом получают указанным методом 2-[2'-индолил-(3'')-2'-фенил]-этилимидазолин в виде хлоргидрата, т. пл. 112° (разл., из сп.), кристаллизуется с 1 молекул воды.

Аналогичным образом получают 2-[2'-(2''-метилиндолил-(3''))-2'-фенил]-этилимидазолин, хлоргидрат, т. пл. 267° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); 2-[2'-индолил-(3'')-2'-( $\alpha$ -метоксифенил)-этилимидазолин, хлоргидрат, т. пл. 120° (разл., из сн.), кристаллизуется с 1 моле воды; 2-[2'-(2''-метилиндолил-(3''))-2'-( $\alpha$ -метоксифенил)-этилимидазолин, хлоргидрат, т. пл. 224° (из сн.); 2-[2'-(2''-метил-5''-хлориндолил-(3''))-2'-( $\alpha$ -метоксифенил)-этилимидазолин, хлоргидрат, т. пл. 273° (разл., из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); 2-[2'-(2''-метил-5''-хлориндолил-(3''))-2'-фенил]-этилимидазолин, хлоргидрат, т. пл. 258° (разл., из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), кристаллизуется с 1 мол. воды. Полученные в-ва обладают ценными терапевтич. свойствами и могут найти применение в качестве лекарственных средств.

К. Хайкина

9674 II. Способ получения 1,3-диалкилпроизводных 7-оксалилксантинов. Штоль, Шмид (Verfahren zur Herstellung von 1, 3-dialkylierten 7-Oxyalkylxanthinabkömmlingen. Stoll Willy, Schmid Erich) [J. R. Geigy Akt.-Ges.]. Пат. FRG 926788, 25.04.55

1,3-Диалкил-7-оксалилксантины (мочегонные сред-

ства) ф-лы  $\text{OCN}(\text{R}')\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}'')\text{C}=\text{CN}(\text{R}''')\text{CH}=\text{N}(\text{I})$

в которой  $\text{R}'$  и  $\text{R}''$  — одинаковые или различные алкилы или алкенилы, содержание вместе  $\geq 3$  атомов C, а  $\text{R}'''$  — оксалил с 2-4 атомами C. получают: а) обработкой ксантинов ф-лы I, в которой  $\text{R}'''$  — H (также в присутствии отщепляющих воду или связывающих к-ты агентов или в виде их солей), алкандиолами с 2-4 атомами C или их реакционноспособными производными, напр. галоидгидринами (исходные ксантины в виде цел. солей) или их внутренними эфирами (окисями алкенидов), или же легко расщепляемыми сложными эфирами галоидгидринов с последующим гидролизом образующихся 1,3-диалкил-7-алкоксалилксантинов; б) восстановлением (напр., посредством  $\text{LiAlH}_4$ ) ксантинов ф-лы I, в которой  $\text{R}'''$  — группа  $-\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{COOR}$  или  $-\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{COC}_n\text{H}_{2n+1}$ , где R — углеводородный радикал  $m=1-3$ , а  $n=0-2$ ; в) обработкой 1,3-диалкил-7-оксалил-*тио*-ксантинов (ф-лы I с тио группой в положении 2) обессеривающим агентом, напр. оксидом тяжелого металла ( $\text{HgO}$ ,  $\text{PbO}$ ). Так, для получения 1,3-диэтил-7-( $\beta$ -оксипропил)-ксантина (т. пл. 131—133°) 41,6 г 1,3-диэтилксантина растворяют при нагревании в 200 мл 1 н.  $\text{NaOH}$ , добавляют 17 г этиленхлоргидрина и 180 мл воды и нагревают 5 час. при 130—140° в снабженном мешалкой автоклаве. После охлаждения профильтрованный р-р нейтрализуют  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , упаривают в вакууме до  $\sim 1/3$  первоначального объема и по охлаждении отфильтровывают выпавшие кристаллы искомого ксантина, которые перекристаллизуют из спирта; при упаривании фильтрата выделяется дополнительно небольшое кол-во продукта. Описано также получение 1-метил-3-этил- (т. пл. 127,5—130°), 1-этил-3-н-пропил- (т. пл. 120,5—122°), 1,3-ди-н-бутил- (т. пл. 89—91°), 1-этил-3-лазопропил- (т. пл. 76—80°), 1,3-дилазобутил- (т. пл. 108,5—110,5°), 1-этил-3-аллил- (т. пл. 113—116°), 1-аллил-3-этил- (т. пл. 94—96,5°) и 1,3-диаллил-7-( $\beta$ -оксипропил)-ксантина (т. пл. 122—124°), 1,3-диэтил- (т. пл. 132—134,5°), 1,3-ди-н-пропил- (т. пл. 89,5—91°) и 1,3-ди-н-бутил-7-( $\beta$ -оксипропил)-ксантина (т. пл. 67—71°), 1,3-диэтил- (т. пл. 86,5—88,5°), и 1,3-ди-н-пропил-7-( $\gamma$ -оксипропил)-ксантина (т. пл. 80—82°), 1,3-диэтил- (т. кип. 195—198°/0,35 мм; гидрат, т. пл. 74°) и 1,3-ди-н-пропил-7-( $\delta$ -оксипропил)-ксантина (т. кип. 202—205°/0,33 мм, 193—195°/0,15 мм), 1,3-диэтил- (т. пл. 118,5—120°) и 1,3-ди-н-пропил-7-( $\beta$ -оксипропил)-ксантина (т. пл. 107—109,5°). Указанные ксантины растворимы в воде до  $\sim 1\%$ ; растворимость падает с увеличением веса алкилов в положениях 1 и 3. Я. Кантор

9675 II. Производство 1-хлор-4-метилтиоксантона. Кумс, Шарп, Тернер (Manufacture of 1-chloro-4-methylthioxanthone and intermediates therefor. Coombs M. M., Sharp T. M., Turner A. G.) [Wellcome Foundation Ltd.]. Англ. пат. 709992, 2.06.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, part 12, ii776—ii777 (англ.)]

Указанное в-во получается при дегидратации 5-хлор-2-метилдифенилсульфидкарбонвой-2 к-ты (I);  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SCl}$  и  $\text{ClSO}_3\text{H}$  в сухом хлф. дают 4-хлортолуол-сульфохлорид-2 (т. пл. 24°, т. кип. 154°/16 мм; анилид, т. пл. 143—145°), который при действии Zn-пыли в разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  дает 5-хлор-2-метилтиофенол, т. кип. 114—117°/17 мм. Последний при действии  $\alpha\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ , безводн.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Cu-порошка и KJ в кипящем  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$  превращается в I (т. пл. 195—197°). Действие 98%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на I при 100° ведет к 1-хлор-4-метилтиоксантону (90, 2% теор.), т. пл. 143—145°; I может быть также получена из  $\alpha\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ . Полученные соединения употребляются в качестве средств против шистозомиаза.

Л. Герман

9676 II. Способ получения новых солей 8-оксихинолина. Нейер (Verfahren zur Herstellung neuer Salze von 8-Oxychinolinen. Neher Robert) [Ciba A.-G.]. Пат. FRG 922826, 27.01.55

Эфирный р-р 8-оксихинолина (I) или 8-оксалилксалинолина смешивают с эфирным р-ром низкомолекулярной галоидированной алканкарбонвой к-ты, имеющей в  $\alpha$ - или  $\beta$ -положениях  $\geq 1$  атома галоида в частности, с р-ром  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  или  $\text{Cl}_2\text{CHCOOH}$ , 10 вес. ч. I растворяют в 50 объемн. ч. сухого эфира и смешивают с р-ром 6,5 вес. ч.  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  в 20 объемн. ч. сухого эфира. Выпадает желтый кристаллич. монохлорацетат I, т. пл. 99—100°, продукт хорошо растворим в воде и в эфире. Указано получение следующих солей: I с  $\text{Cl}_2\text{HCCOOH}$ , т. пл. 107—108°; I с  $\text{Cl}_2\text{CHCOOH}$ , т. пл. 127—128°; I с  $\text{BrCH}_2\text{COOH}$ , т. пл. 97—98°; 8-оксихинальдина с  $\text{Cl}_2\text{HCCOOH}$ , после отгонки эфира продукт остается в виде красновато-коричневой, постепенно кристаллизующейся смолы; I с  $\text{JCH}_2\text{COOH}$ , т. пл. 82—84°; I с  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , т. пл. 77—79°, I с  $\text{F}_3\text{CCOOH}$ , т. пл. 172—174°. Получаемые соли дают стабильные р-ры в воде и в р-рителях для липидов они могут найти применение в терапии, напр. как порошки для присыпки.

В. Красева

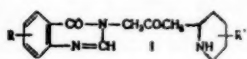
9677 II. Способ получения производных хиначолона-4. Бейкер, Шоб (Verfahren zur Herstellung von 4-substituierten Chinazolonen. Baker Bernard Randall, Schaub Robert Eugene) [American Cyanamid Co.]. Пат. FRG 927928, 20.05.55

Высокоактивные противомаларийные препараты (многие из которых в  $\geq 100$  раз активнее хинина) общей ф-лы (I):  $[\text{R}]$  — один или несколько галовдов, алкилов, арилов, апилов —  $\text{COR}$ , где R — H или алкил; окси-, алкокси-, арилокси-, апилокси- ( $-\text{OCOR}$ , где R — H или замещаемый радикал) или карбоксигруппы (также их эфиров, амидов и солей), сульфамидов ( $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ ) или других замещ. сульфамидных групп в положениях 2, 5, 6, 7 и 8 хиначолонового ядра.  $\text{R}'$  — H, OH, аякокси-, арилокси- или апилоксигруппа, предпочтительно в положении 3, причем соединения с R' в других положениях пиперидинового кольца менее активны] получают конденсацией хиначолона-4, замещенного, как указано выше, группой или группами R, в присутствии инертного р-рителя с производным пиперидина общей ф-лы  $\text{XCH}_2\text{COCN}_2\text{CHC}_4\text{H}_7\text{R}'\text{NCOR}''$ , где R' имеет выше-

указанные значения, R'' — фенил, замещ. фенил, —  $\text{OC}_6\text{H}_5$ , —  $\text{OC}_6\text{H}_4$  или —  $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , а X — галовд или эквивалентная группа, последующим нагреванием продукта р-ции с сильной к-той ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), конц-ия между 2 н. и 12 н., в результате чего группа COR' замещается



на атом Н. Р-р 250 мг пиперидилуксусной-2 к-ты в 4,1 мл 1 н. NaOH сильно взбалтывают 10 мин. с 0,21 мл  $C_6H_5COCl$ , подкисляют HCl, экстрагируют хлф. и упаривают. Выход 180 мг 1-бензилпиперидилуксусной-2 к-ты, т. пл. 144—145° (из смеси бэл. — гентан). К сус-сушензии 5 г этой к-ты в 25 мл  $CH_3COCl$  добавляют 4,5 г  $PCl_5$ , спустя 20 мин. отгоняют  $CH_3COCl$  в вакууме, остаток растворяют в 50 мл толуола и вновь упаривают в вакууме; полученный хлорангидрид растворяют в 25 мл



бэл., р-р выливают в охлажденный льдом эфир. р-р диазометана (из 10,5 г нитрозоэтилметилсоединения), выдерживают 10 мин. на льду и 1 час при 20°, добавляют 5 мл  $CH_3COOH$  и потом 21 мл 30%-ного р-ра  $HBr$  в  $CH_3COOH$ ; спустя 5 мин. промывают водой.  $NaHCO_3$  и водой и упаривают в вакууме, в результате чего получают 5,2 г 1-бензоил-2-(γ-бромацетонил)-пиперидина — оранжевое масло, растворимое в большинстве р-рителей, кроме воды и петр. эфира. Р-р 0,58 г этого масла в 5,8 мл  $CH_3OH$  добавляют к р-ру 225 мг хиначолона-4 в 1,55 мл 1 н.  $CH_3ONa$  в  $CH_3OH$ , спустя 1 час разбавляют 25 мл воды и 10 г NaOH, экстрагируют хлф., экстракт выпаривают досуха и обрабатывают спирт. р-ром HCl; выход 420 мг хлоргидрата 3-[3-кето-γ-(1'-бензоилпиперидил-2')-пропил]-хиначолона-4 (т. пл. 195—196°); р-р 300 мг этого хлоргидрата в 6 мл 6 н. HCl, после кипячения 5 час. выпаривают в вакууме досуха, остаток нагревают со спиртом. HCl до кипения и охлаждают. Выход 175 мг 3-[3-кето-γ-(пиперидил-2')-пропил]-хиначолона-4 в виде дихлоргидратмоногидрата, т. пл. 227—229° (разл.), легко растворимого в воде и горячем  $CH_3OH$  и не растворимого в спирте, бэл., петр. эфире и ацетоне. Описано также получение 3-[3-кето-γ-3'-оксипиперидил-2')-пропил]-хиначолона-4, дибромгидрат, т. пл. 152—160° (разл.) дихлоргидрат, т. пл. 204—206° (разл.); 5-хлорпроизводного, дихлоргидратмоногидрат, т. пл. 223° (разл.); 5-бромпроизводного, дихлоргидратмоногидрат, т. пл. 217 (разл.); 5-фторпроизводного, дихлоргидратмоногидрат, т. пл. 216°; 6,8-дихлорпроизводного, дихлоргидрат, т. пл. 240° (разл.); 5-метилпроизводного, дихлоргидратмоногидрат, т. пл. 225° (разл.); 7-метилпроизводного, дихлоргидратмоногидрат, т. пл. 212—213° (разл.); 5,6-диметилпроизводного, дихлоргидратполиурагидрат, т. пл. 229° (разл.); 5-хлор-6-метилпроизводного, дихлоргидратдигидрат, т. пл. 235° (разл.); 5-трифторметилпроизводного, дихлоргидрат, т. пл. 211° (разл.); 5-метоксипроизводного, дихлоргидратдигидрат, т. пл. 224° (разл.); 3-[3-кето-γ-(3'-метоксипиперидил-2')-пропил]-хиначолона-4, дихлоргидрат, т. пл. 202—204° (разл.), дихлоргидратмоногидрат, т. пл. 158—160° (разл.); 6-хлорпроизводного, дихлоргидратмоногидрат, т. пл. 205—206° (разл.); 7-хлорпроизводного, дихлоргидратполиурагидрат, т. пл. 209—210° (разл.); 8-хлорпроизводного, дихлоргидратполиурагидрат, т. пл. 209—211° (разл.); 6-метилпроизводного, дихлоргидратдигидрат, т. пл. 164° (разл.); 8-метилпроизводного, дихлоргидрат, т. пл. 228—229°, 6-метоксипроизводного, дихлоргидратдигидрат, т. пл. 165—168° (разл.); 5-хлор-8-метоксипроизводного, дихлоргидратмоногидрат, т. пл. 201—202° (разл.).

**9678 П. Способ получения оксазолинов** (Verfahren zur Herstellung von Oxazolinen) [Parke, Davis & Co.]. Пат. ФРГ 906572, 15.03.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 6, 1333—1334 (нем.)]

Оксазолины общей ф-лы I R CHCN (R') N=C (CHCl<sub>2</sub>) O

(R—л-нитрофенил- и R'—оксиметил или R—H, а R'—л-нитрофенилоксиметил-) получают р-цией 2-амино-1-(л-нитрофенил)-пропан-1,3-диола (II) с иминоэфиром или

иминотиоэфиром общей ф-лы: RX C (NH) CHCl<sub>2</sub> (X — O или S; R—остаток спирта или меркаптана) или с продуктом присоединения к нему к-ты. Можно также использовать DL- или D-трео-форму II, отделяя I дробной кристаллизацией. Из D (—)-трео-2-амино-1-(л-нитрофенил)-пропан-1,3-диола и хлоргидрата дихлоранетиминоэфира получен D-трео-2-дихлорметил-4-(л-нитрофенилоксиметил)-Δ<sup>2</sup>-оксазолин, т. пл. 143—144°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> — 176,85°; на фильтрата после 1-й кристаллизации получают D-трео-2-дихлорметил-5-(л-нитрофенил-4-оксиметил)-Δ<sup>2</sup>-оксазолин, т. пл. 132—133° (из бэл.), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> — 13,65°. Получены также: DL-трео-2-дихлорметил-4-(л-нитрофенилоксиметил)-Δ<sup>2</sup>-оксазолин, т. пл. 163—164°; DL-трео-2-дихлорметил-5-(л-нитрофенил)-4-оксиметил-Δ<sup>2</sup>-оксазолин, т. пл. 128—129°; L-эритро-2-дихлорметил-4-(л-нитрофенил-оксиметил)-Δ<sup>2</sup>-оксазолин, т. пл. 132—136°; т. пл. 143°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> — 37,0°; рацемич. эритро-2-дихлорметил-4-(л-нитрофенилоксиметил)-Δ<sup>2</sup>-оксазолин, т. пл. 167—168°. Продукты применяются в качестве терапевт. средств и полупродуктов для их получения.

Н. Сандлер

**9679 П. Способ получения тиазоловых соединений.**

Эммерт, Оффе, Гролл, Хольц (Verfahren zur Herstellung von Thiazolverbindungen. Emmert Bruno, Offe Hans-Albert, Groll Manfred, Holz Alfons) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 930926, 28.07.55

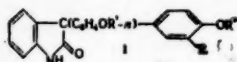
Тиазоловые соединения получают нагреванием ароматич. моноаминов, мононитро- или моонитрозосоединений с α-(I) или γ-пикколином (II) в присутствии S. 93 ч. I, 123 ч. нитробензола (III) и 48 ч. S кипятят 50 час. и перегоняют; фракцию 200°/13 мм — 270°/0,4 — 0,8 мм обрабатывают теплым 3 н. KOH для отделения анилида тиопикколиновой к-ты от 12—15 ч. нерастворимого 2-(α-пиридил)-бензтиазола, т. пл. 133—133,5° (из  $CH_3OH$ ). Аналогично получают (приведены кол-ва исходных в-в, время в час. и т-ра р-ции, кол-во и конечный продукт, т. пл. его в °C): 100 ч. II, 100 ч. анилина и 50 ч. S, 30, на кипу, 12—15 ч. 2-(γ-пиридил)-бензтиазола, 134—135 (из сп.); 93 ч. II, 60 ч. III и 24 ч. S, 50, на кипу, 36 ч. 2-(γ-пиридил)-бензтиазола; 123 ч. м-анилидина, 93 ч. I и 64 ч. S, 48, 170, 42 ч. 2-(α-пиридил)-5-метоксibenзтиазола, 124 (из сп. или  $CH_3OH$ ); 100 ч. II, 100 ч. л-толуидина и 50 ч. S, 50, на кипу, 13 ч. 2-(γ-пиридил)-6-метилбензтиазола, 157—158 (из шел. сп., водн. сп. и сп.); 66 ч. II, 126 ч. 4-амино-1,2-диметилбензола и 66 ч. S, 48, 180—200, 28 ч. 2-(γ-пиридил)-5,6-диметилбензтиазола, 160 (из ацетона); 93 ч. II, 183 ч. 3-амино-1,2-диметилбензола и 96 ч. S, 48, 170—190, 40 ч. 2-(γ-пиридил)-4,5-диметилбензтиазола, 100 (из ацетона); 100 ч. II, 100 ч. 2-нафтамина и 50 ч. S, 45, на кипу, 60 ч. 2-(γ-пиридил)-нафто-2',1'-4,5-тиазола, 160 (из сп.); 186 ч. II, 127 ч. м-хлоранилина и 100 ч. S, 48, 175—200, 58,5 ч. 2-(γ-пиридил)-5-хлорбензтиазола, 181 (из сп.); 186 ч. II, 123 ч. л-анилидина и 100 ч. S, 48, 160—170°, 27 ч. 2-(γ-пиридил)-6-метоксibenзтиазола, 160 (из  $CH_3OH$ ); 186 ч. II, 123 ч. м-анилидина и 100 ч. S, 48, 160—170, 150 ч. 2-(γ-пиридил)-5-метоксibenзтиазола, 135 (из  $CH_3OH$ ) [2-часовым кипячением его с конц. HBr получают дибромгидрат 2-(γ-пиридил)-5-оксibenзтиазола, т. пл. 319—320°]; 80 ч. I. 43 ч. N-метилалилина и 32 ч. S, 20, на кипу, 5—8 ч. 2-(α-пиридил)-бензтиазола, 133—133,5 (из  $CH_3OH$ ). Полученные производные тиазола применяют в качестве лекарственных средств или промежуточных продуктов.

В. Уфимцев

**9680 П. Способ получения производных 3-(4'-окси-фенил)-3-(4'-окс-3'-аминометилфенил)-оксидола.** Шиндлер, Хефлигер (Verfahren zur Herstellung von Derivaten des 3-(4'-Oxyphenyl)-3-(4'-oxy-3'-aminomethylphenyl)-oxindols. Schindler Walter, Häfliger Franz) [J. R.

Geigy A.-G.]. Пат. ФРГ 920546, 25.11.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 24, 8214 (нем.)]

Указанные соединения общей ф-лы (I) ( $R = CH_2-NHCOCH(R'')OR'$ ;  $R' = H$  или  $COCH_3$ ;  $R'' =$  алкил с 2—6 атомами С или циклогексил;  $R''' = H$  или алкил с 1—2 атомами С) получают р-цией соединений общей ф-лы I ( $R = H$ ;  $R'$ ,  $R''$  и  $R'''$  как выше) или их *о,о'*-диацетилпроизводных с N-оксиметиламидами общей ф-лы  $HOCH_2NHCOCH(R'')OR'$  в присутствии  $ZnCl_2$  и к-ты ( $CH_3COOH$ , конц.  $H_2SO_4$ , спирт.  $HCl$ ). В случае необходимости свободную оксигруппу  $OR'$  ацетилируют. 26 ч.



*n*-бутоксацетамида суспендируют в р-ре 2 ч.  $K_2CO_3$  в 20 объемах ч. воды и нагревают 30 мин. при  $100^\circ$  с 18 ч. 30%-ного р-ра  $CH_3O$ ; извлечением эфиром и отгонкой его выделяют N-оксиметил-*n*-бутоксацетамида, желтое масло, т. пл.  $46^\circ$ . 16 ч. 3,3-бис-(4'-оксифенил)-оксидола растворяют в горячем р-ре 20 ч. безводн.  $ZnCl_2$  и 70 объемах ч. лед.  $CH_3COOH$ , охлаждают до  $10^\circ$  и смешивают с 18 ч. N-оксиметил-*n*-бутоксацетамида, после 48 ч. стояния при  $20^\circ$  выливают на лед; растворяют в холодном 5%-ном р-ре  $NaOH$ , фильтруют с углем и осторожным подкислением выделяют 3-(4'-оксифенил)-3-(3'-*n*-бутоксацетиламинометил)-4'-оксифенил-оксидол. При кипячении последнего с  $(CH_3CO)_2O$  получают его 4'-ацетильное производное. Аналогично получают: 3-(4'-оксифенил)-3-(3'-циклогексилоксацетиламинометил)-4'-оксифенил-оксидол; 3-(4'-оксифенил)-3-(3'-*n*-пропoxацетиламинометил)-4'-оксифенил-оксидол; т. пл.  $76-77^\circ$  (из *n*-пропoxацетамида); 3-(4'-оксифенил)-3-(3'-изобутоксацетиламинометил)-4'-оксифенил-оксидол, т. пл.  $80^\circ$  (из изобутоксацетамида); 3-(4'-оксифенил)-3-(3'-изоамилоксацетиламинометил)-4'-оксифенил-оксидол, т. пл.  $68^\circ$  (из изоамилоксацетамида); 3-(4'-оксифенил)-3-(3'-*n*-гексилоксацетиламинометил)-4'-оксифенил-оксидол, т. пл.  $86-88^\circ$  (из гексилоксацетамида); 3-(4'-оксифенил)-3-(3'-*n*-этоксипропиониламинометил)-4'-оксифенил-оксидол (из *n*-этоксипропионамида), т. кип.  $107-109/11$  мм; 3-(4'-оксифенил)-3-(3'-*n*-пропoxипропиониламинометил)-4'-оксифенил-оксидол (из *n*-пропoxипропионамида), т. кип.  $116-119/11$  мм; 3-(4'-оксифенил)-3-(3'-*n*-изоамилоксипропиониламинометил)-4'-оксифенил-оксидол (из *n*-изоамилоксипропионамида), т. кип.  $132-134/11$  мм; 3-(4'-оксифенил)-3-(3'-*n*-пропoxсубутириламинометил)-4'-оксифенил-оксидол (из *n*-пропoxсубутирамида); т. кип.  $123-127/11$  мм; 3-(4'-оксифенил)-3-(3'-*n*-бутоксубутириламинометил)-4'-оксифенил-оксидол; 3-(4'-оксифенил)-3-(3'-*n*-изоамилоксубутириламинометил)-4'-оксифенил-оксидол (из *n*-изоамилоксубутирамида); т. кип.  $135-138/11$  мм. Полученные в-ва применяют в качестве слабительных средств.

В. Уфимцев  
9681 П. Морфинаны (Morphinanes) [F. Hoffman-La Roche & Co. A.-G.]. Австрал. пат. 160146, 23.12.54

Рацемический 1-(*n*-метоксибензил)-2-метил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроизохинолин расщепляют при помощи оптически активной к-ты на оптич. антиподы, которые затем подвергают циклизацию в соответствующие оптически активные 3-оксид-N-метилморфинаны. О. Магидсон

9682 П. Витамин А и его эфиры. Рей, Джонс, Эванс (Preparation of vitamin A and its esters. Ray E., Jones H., Evans R. M.) [Glaxo Lab., Inc.]. Англ. пат. 696235, 26.08.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 46, 10541 (нем.)]

6-Метилотка 3,5,7-триен-2-он (получаемый по англ. пат. 659842) в жидком  $NH_3$  с помощью ацетиладов Li, Na или  $Ca$  в присутствии  $\alpha$ -токоферола как антиокси-

данта, превращают в 3,7-диметилнона-4,6,8-триен-1-ин-3-ол, т. кип.  $68^\circ/0,1$  мм,  $n_D^{20}$  1,5610, максимум поглощения 2700 и 2810 Å (*n*-гексан),  $\epsilon = 40500$  и 33000; последний действием 0,01—0,1 н. к-ты ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ , щавелевой, уксусной) превращают в 3,7-диметилнона-3,5,7-триен-1-ин-9-ол. Затем оба карбинола переводят с помощью  $C_2H_5MgBr$  в гриньяровские соединения  $X-Mg-C \equiv C-C(CH_3)(OMgX)-CH=CH-CH=CH-C(CH_3)-CH=CH_2$  или  $X-Mg-C \equiv C-C(CH_3)=CH-CH=CH-C(CH_3)=CH-CH_2-OMgX$  ( $X = Cl, Br$  или  $J$ ) при  $0^\circ-60^\circ$ , которые действием 2,6,6-триметилциклогексана в сухом эфире превращают в 3,7-диметил-1-[1'-окси-2',6',6'-триметилциклогексил-(1')]-нона-4,6,8-триен-1-ин-3-ол или 3,7-диметил-1-[1'-окси-2',6',6'-триметилциклогексил-(1')]-нона-3,5,7-триен-1-ин-9-ол, т. пл.  $140^\circ$ , максимум поглощения 3020 и 3170 Å (сп.),  $\epsilon = 39500$  и 32500. Один может быть анионотропным превращением переведен в другой и этерифицирован после восстановления в 3,7-диметил-1-[1'-окси-2',6',6'-триметилциклогексил-(1')]-нона-1,3,5,7-тетраен-9-ол и, наконец, дегидратирован в эфир витамина А и омылен в витамин алкоголь.

Ю. Вендельштейн  
9683 П. Способ получения N-(1'-3'-диокси-2',2'-диметилбутирил)- $\beta$ -аланин-2'', меркаптоэтиламида (пантотенина). Бёрингер, Бёрингер, Либрехт, Либрехт (Process for the production of N-H':  $\gamma$ -dihydroxy-3',  $\beta$ -dimethylbutyryl- $\beta$ -alanine- $\beta$ '-mercaptoethylamide. Boehringer A., Boehringer A., Liebrecht I., Liebrecht J.) [Boehringer Sohn C. H.]. Англ. пат. 707709, 21.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 11, i1645 (англ.)]

2-(1',3'-Диокси-2,2'-диметилпропан-1'-карбамидо)-этан-1-карб-2'-тиозиламид ф-лы  $HO-CH_2C(CH_3)_2CH(OH)CO-NH(CH_2)_2CO-NH(CH_2)_2SH$  (I) получают р-цией смешанного ангидрида пантотеновой к-ты и другой карбоновой к-ты с цистамином или с цистамином с образованием дисульфида, расщепляющегося на 2 молекулы I при восстановлении. Последовательная обработка Na-соли пантотеновой к-ты в тетрагидрофуране  $SiCOOC_2H_5$  при  $0^\circ$  и цистамином дает чистый I, выход ~50%.  $C_6H_5COCl$  пригоден для получения указанного смешанного ангидрида. I является фактором роста для *Lactobacillus bulgaricus*. В. Уфимцев

9684 П. Способ очистки фолевой кислоты. Эстерлин (Verfahren zur Reinigung von Folsäure. Oesterlin Manfred) [Kali-Chemie Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 931285, 4.08.55

Фолевую к-ту (I), предварительно очист. обычным образом, кипятят в водн. р-ре в виде щел. или щел.-зем. соли с животным углем (II) при pH 7—8, очищают дальше на холоду и после этого осаждают. 10 г I (80%-ной чистоты) растворяют с добавлением щелочи или  $Na(OH)_2$  в 500 мл воды, устанавливают на pH 7—8, кипятят 1 час с 10 г II, по охлаждению добавляют еще 2 г II, размешивают 1 час, фильтруют и подкислением  $HCl$  (к-той) или  $CH_3COOH$  до pH 3 выделяют чистую I.

В. Уфимцев  
9685 П. Способ получения устойчивых, высокоактивных препаратов витамина F. Грандель (Verfahren zur Herstellung haltbarer hochwirksamer Vitamin-F-Präparate. Grandel Felix) [Oelwerke Noury & van der Lande G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 906982, 18.03.54; 909984, 26.04.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 28, 6290; № 47, 10774 (нем.)]

По пат. 906982 стабильные препараты витамина F получают смешением твердых или жидких материалов с алифатич. к-тами (I), содержащими две или более конъюгированных двойных связей, или с производными I, способными к диссоциации, или смесями этих в-в. Так для приготовления мазей, суппозитория, пудры и

воды для ухода за лицом, применяется 9-11-октадиеновая или элестеариновая к-та. По пат. 909984 получение устойчивых, активных препаратов витамина F отличается применением способных гидролизываться или гидролизываться и одновременно диссоциировать производных жирных к-т с двумя или более сопряженными связями в молекуле, как таковых, или в смесях с исходными в-вами, указанными в патенте. Можно добавлять масло из ростков пшеницы и (или) витамин Е. Препараты применяются как накожное в виде масел и масел.

Ю. Вендельштейн

9686 П. Способ получения N-ацелированных производных адреналина. Йонас, Шеллер (Procédé pour la préparation de dérivés N-acylés de l'adrénaline. Jonas T., Schoeller W.) [L'Alimentation Equilibree]. Франц. пат. 1067815, 18.06.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 6, 1219 (франц.)] Превращают адреналон в N-ацетиладреналон, который затем каталитически восстанавливают.

О. Магидсон

9687 П. Способ получения кристаллов инсулина с повышенным содержанием металла (Process of producing insulin crystals with increased metal content) [Novo Terapeutisk Lab. Aktieselskab]. Англ. пат. 711246, 30.06.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 1, 572—573 (англ.)]

Указанный препарат получают в результате взаимодействия кристаллов инсулина (I) с водн. средой, в которой кристаллы нерастворимы и которая содержит по меньшей мере один из следующих металлов: Zn, Co, Ni, Cd, Sn, Mn или Fe. Поддерживают pH среды таким, при котором кристаллич. I поглощает металл из среды. В примере 174 мг кристаллич. I, содержащего ~0,4 % Zn, суспендируют в 100 мл водн. р-ра ZnCl<sub>2</sub>, содержащего ~0,008% Zn; pH доводят до 7. Затем кристаллы отделяют фильтрованием или центрифугированием и промывают водой. Содержание Zn в кристаллах составляет 2,3%.

Л. Михельсон

9688 П. Стероидные соединения и способ их получения (Steroid compounds and processes for preparing them) [Merck & Co., Inc.]. Англ. пат. 710482, 16.06.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 1, 197 (англ.)]

При окислении 20-цианопрегнена -17 OsO<sub>4</sub> и гидролиз образовавшегося осмиевого эфира получают соответствующий 17α-оксис-20-кетопрегнен. 3α-оксис-11, 20-дикетопрегнен с KCN и CH<sub>3</sub>COOH в сп. при 0° дает 20-циан-3α, 20-диоксис-11-кетопрегнен, который при окислении (CrO<sub>3</sub> в CH<sub>3</sub>COOH) приводит к 20-циан-20-оксис-3,11-дикетопрегнену; последний с POCl<sub>3</sub> в C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N превращают в 20-циан-3,11-дикетопрегнен-17, т. пл. 222—230°, который окисляют в бэл. OsO<sub>4</sub> и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N при 220°, а затем превращают с помощью спирта и NaSO<sub>3</sub> в 17α-оксис-3,11,20-трикетопрегнен, т. пл. 205—206°. Описаны следующие соединения: 20-циан-3α, 20-диоксис-11-кето-21-ацетоксипрегнен, разлагается при 175—185°; 20-циан-20-оксис-3,11-дикето-21-ацетоксипрегнен, разлагается при 214—217°; 20-циан-3,11-дикето-21-ацетоксипрегнен-17, т. пл. 189—190°; 20-циан-3,11-дикето-21-оксипрегнен-17, т. пл. 263—265°; 17α, 21-диоксис-3,11,20-трикетопрегнен, т. пл. 227—229° (21-ацетат, т. пл. 222—224°); 20-циан-20-оксис-11-кето-3α-ацетоксипрегнен, разлагается при 221—223°; 20-циан-11-кето-3α-ацетоксипрегнен-17, т. пл. 194—195°; 3α, 17α-диоксис-11,20-дикетопрегнен, т. пл. 207—208°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +86,5°, 3α ацетат, т. пл. 208—209°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> -56°; диацетат, разлагается при 82—90°; 20-циан-20-оксис-11-кето-3α, 21-диакетоксипрегнен, т. пл. 148—160° (разл.); 20-циан-3α, 21-диакетоксис-11-кетопрегнен-17, масло; 20-циан-3α, 21-диоксис-11-кетопрегнен-17, диацетат, т. пл. 256—257°; 17α-оксис-11-20-дикето-3α, 21-диакетоксипрегнен, т. пл. 233—236°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +93°.

О. Магидсон

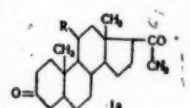
9689 П. Способ получения триолов ряда эстрана и андростана (Verfahren zur Darstellung von Triolen der Oestran und Androstanreihe) [VEB Schering Adlershof]. Пат. ГДР 8270, 27.09.54

16,17-Кетоны или 16,17-дикетоны ряда эстрана или андростана, содержащие у атома C<sub>3</sub> оксигруппу или группу, превращающуюся в нее, подвергают биологич. восстановлению, после чего выделяют полученный триол; в качестве биологич. восстановителя можно применять дрожжи. Р-р 2 г ацетата 16-кетостранна (или 16-кетостранна, 16-оксестранна или диацетата 16-оксестранна) в 200 мл спирта прибавляют к культуральной среде из 200 г хлебопекарных дрожжей и 400 г сырого сахара в 3 л воды, через 2 дня прибавляют 400 г сахара в 500 мл воды. Еще через 5 дней брожение при 20° заканчивается, ферментативную жидкость извлекают эфиром, эфир промывают водой, сушат Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и испаряют; остаток растворяют в 300 мл абс. спирта, прибавляют 30 г лед. CH<sub>3</sub>COOH и 15 г кетонного реагента Т (Жирарда) и кипятят 1 час, смесь выливают в 2 л воды и NaOH (в кол-ве, достаточном для нейтр-ции) и извлекают эфиром 1,1 г эстриола, т. пл. 275—278° (из сп. и CH<sub>3</sub>COOH). Аналогично из 2 г 16-оксидегидроандростана при ферментации с применением верхних дрожжей в среде инвертированного сахара, извлечением эфиром и перегонкой в высоком вакууме при 160—180° и дальнейшей очисткой получают 1,5 г андростентриола-3,16, 17 (I), т. пл. 273—275 (из водн. пиридина). Внесенный *Bacillus putrificus* в среду, содержащую 60 мл стерильной дрожжевой вытяжки, 10 мл 0,2 М Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 10 мл 0,2 М K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> и 150 мг 16-оксидегидроандростана и ферментацией в течение 6 дней при 36—37° под N<sub>2</sub> получают 80 мг I. Получаемые эстриол и I обладают высокой активностью: 4—6 ух равны международной единице.

В. Уфимцев

9690 П. Применение бороводородов для избирательного восстановления стероидов. Хогг, Литл, Нейтан (Selective reduction of steroids using borohydrides. Hogg John A., Little Douglas A., Nathan Alan H.) [The Upjohn Co.]. Канад. пат. 506688, 19.10.54

Превращение 3,20-дикетопрегнена (I) в 3-оксис-20-кетопрегнен (II) проводят р-цией I в р-ре с 1—4 Э металл-бороводорода (2 мин. — 2 часа; 0—100°). Т-пу и продолжительность р-ции варьируют обратно пропорционально кол-ву Э металл-бороводорода, при этом 3-кетогруппа избирательно восстанавливается в ОН-группу с выделением II. В частности, описано превращение Ia (см. флу) (R — H, OH, алкокс, или карбоксигруппа) во II р-цией р-ров I с 1—1,25 Э NaBH<sub>4</sub>; 3,11,20-трикетопрегнен в 3-оксис-11,20-дикетопрегнен и 3,20-дикето-11-ацетоксипрегнен (где ацетоксигруппа — RCOO, а RCO — остаток органич. карбоновой к-ты, содержащей до 8 атомов С включительно) в 3-оксис-11-ацетоксис-20-кетопрегнен.



Е. Капланский

9691 П. Способ получения ненасыщенных и насыщенных, замещенных в 21-месте, производных прегнен-3-ол-20-она. Рейхштейн (Verfahren zur Herstellung von ungesättigten und gesättigten in 21-Stellung substituierten Derivaten des Pregnen-3-ol-20-ons. Reichstein Thadäus) [VEB Schering Adlershof]. Пат. ГДР 5080, 20.09.54

Способ получения указанных соединений, способных далее к замещению в кольцевой системе, заключается в том, что ненасыщ. или насыщ. производные 3-оксис-этно-холановые к-ты или 3-оксисэтно-аллохолановые к-ты (особенно имеющие О-содержащие заместители в кольцевой системе) обрабатывают в виде галогидангидридов CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> и в полученном соединении C<sub>21</sub>-замести-



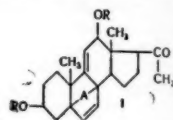
тель заменяют известным способом на другой 1-валентный заместитель. В некоторых случаях  $C_3$ -заместитель замещают на другой одновременно или вместо  $C_{21}$ -заместителя; полученный  $C_{21}$ -диазокетон обрабатывают к-той или, после щел. гидролиза, обрабатывают галогеноводородной, О-содержащей неорганич. или карбоновой к-той; гидролиз и кислотную обработку проводят одновременно;  $C_{21}$ -оксигруппу вначале ацилируют и затем замещ.  $C_3$ -оксигруппу омыляют; в качестве исходного в-ва может быть взята также 3-ацетоксиэтно-холановая к-та (I). Кипятят 1 г I с 5 мл  $C_6H_6$  и 5 г  $SOCl_2$  в течение 3 час.; полученный хлорангидрид I растворяют в 80 мл безводн. эфира, смешивают при  $-10^\circ$  с р-ром 1—1,5 г  $CH_2N_2$  в сухом эфире, выдерживают 1 час при  $0^\circ$  и 6 час. при  $20^\circ$ , сильно упаривают и выделяют добавлением петр. эфира до помутнения  $\sim 0,7$  г ацетата 21-диазопрегн-5-ен-3-ол-20-она (II), желтые пластинки, т. пл.  $150^\circ$  (легко разл.). Смешивают 1 г II и 30 мл  $CH_3OH$  с 16 мл 5%-ного р-ра КОН в  $CH_3OH$ , выдерживают при  $20^\circ$  и встряхивают в течение 6 час. После добавления небольшого кол-ва воды упаривают в вакууме, выпавшее кристаллич. в-во отфильтровывают, промывают водой, высушивают в вакууме и получают 21-диазопрегн-5-ен-3-ол-20-он (III), выход 100%, т. пл.  $144^\circ$  (из эф. + петр. эф.). 0,2 г III в эфире смешивают с эфир. р-ром HCl до прекращения выделения газа; эфир и избыток HCl удаляют в вакууме и получают 0,15 г ацетата 21-хлорпрегн-5-ен-3-ол-20-она (IV), т. пл.  $157-158^\circ$  (из петр. эф.). Кипятят 1 час 0,1 г III, 2 мл спирта и 0,5 мл конц.  $H_2SO_4$ , упаривают в вакууме и получают 21-хлорпрегн-5-ен-3-ол-20-он, т. пл.  $162-163^\circ$  (из эф. + петр. эф.). Растворяют 0,15 г II в диоксане, добавляют 1,5 мл 2 н.  $H_2SO_4$  и нагревают до  $\sim 40^\circ$ ; эфир. р-р промывают р-ром соды, сушат, упаривают и сублимируют в вакууме, получают 21-оксипрегн-5-ен-3-ол-20-он-3-ацетат (IV), т. пл.  $150-155^\circ$  (из эф.). Кипятят 1 час 0,1 г IV в 2 мл  $CH_3OH$  с 2 мл воды и 0,15 мл конц.  $H_2SO_4$ ; упаривают в вакууме досуха, пересаживают из ацетона водой и возгонкой в вакууме выделяют 21-оксипрегн-5-ен-3-ол-20-он, т. пл.  $155-160^\circ$  (из смеси ацетона с эф.), иногда может быть и вторая т-ра плавления. Нагревают 0,2 г III и 2 мл лед.  $CH_3COOH$  до  $95^\circ$  в течение 30 мин., до прекращения выделения газа; по охлаждению кристаллизуется ацетоксикетон, выход 0,21 г, т. пл.  $180-182^\circ$ . Медленно нагревают 0,1 г III в 0,5 мл сухого диоксана с 0,25 г бензойной к-ты до  $\sim 110-120^\circ$  и выдерживают при этой т-ре  $\sim 25$  мин., до прекращения выделения газа; растворяют в эфире, р-р промывают водой и р-ром соды, затем сушат, упаривают в вакууме и получают 21-бензоилоксипрегн-5-ен-3-ол-20-он, плавится вначале нечетко при  $\sim 140^\circ$ , затем твердеет и снова плавится при  $171-173^\circ$  (из  $CH_3OH$ ). Растворяют 0,1 г IV в 0,25 мл пиридина, смешивают при  $0^\circ$  с р-ром 75 мг хлористого трифенилметана в 0,25 мл  $C_6H_6$  в течение 1 часа и выдерживают 2 дня при  $20^\circ$ ; выливают в р-р соды, экстрагируют эфиром, эфир. р-р промывают водой, сушат, упаривают и отгоняют в вакууме пиридин; получают тритилсоединение в виде густого сиропа, содержащего примесь трифенилкарбинола. Ацетильную группу омыляют метанольным р-ром КОН и получают соединение со свободной  $C_3$ -оксигруппой. К р-ру 1 г хлорангидрида I в 50 мл эфира при  $-10^\circ$  добавляют по каплям 1,5 моля  $CH_2N_2$  в эфире в течение 1 часа; после непродолжительного стояния при  $20^\circ$  эфир отгоняют в вакууме и получают 0,8 г 3-ацетоксипрегн-21-хлорпрегн-20-она, т. пл.  $157-158^\circ$  (из сп.).

А. Евдокимов-Скопинский

9692 П. Аддукты 3-β, 12-диациокси-5,7,9 (11)-прегнатриенов-20. Левин, Сперо, Мак-Интош (Adducts of 3-beta, 12-diacyloxy-5, 7, 9 (11)-pregnatrien-20-ones. Levin Robert H., Spero

George B., McIntosh A. Vern, Jr) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2697704, 21.12.54

Патентуется аддукт указанных прегнатриенов-20, имеющих строение (I): (R — ацильный радикал алифатич. карбоновой к-ты, содержащий 1—8 атомов C, A — радикал аддукта αβ-ненасыщ. карбонильного соединения, типа малеиновой к-ты, малеинового ангидрида и диалкилмалеатов, алкильный радикал которых содержит от 1—8 атомов C.



Л. М.

9693 П. Способ получения солей пенициллина.

Уэйденхеймер, Риттер (Procédé de préparation de sels de pénicilline. Weidenheimer Joseph F., Ritter Lawrence) [American Cyanamid Co.]. Франц. пат. 1026793, 4.05.53 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 6, 1221 (Франц.)]

Относительно нерастворимую в воде соль пенициллина (I) получают взаимодействием I или содержащей I композиции с гуанилмочевинной или композицией, содержащей гуанилмочевину.

О. Магидсон

9694 П. Соли пенициллина с органическими азотсодержащими основаниями (Salts of penicillin with organic nitrogen bases) [Farbwerke Hoechst A.-G. vorm. Meister Lucius & Brüning]. Англ. пат. 707277, 14. 04. 54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 11, ii 644 (англ.)]

Получены соли пенициллина с основаниями  $CH_3R^1R^2[CH_2]_n-NR^3R^4$  и их препараты с терапевтич. свойствами, где  $R^1$  и  $R^2$  —  $C_6H_5$ , фурил или циклогексил,  $R^3$  и  $R^4$  — H или алкил, или  $R^3$  и  $R^4$  вместе с N образуют гетероцикл. кольцо;  $n = 0,1$  или 2. Хлоргидрат 3-амино-1,1-дифенилпропана и натриевой соли пенициллина G в воде дают твердый 3-амино-1,1-дифенилпропанпенициллат, т. пл.  $117^\circ$  (с разл.). Кроме того, были получены следующие пенициллаты: 3-пиперидин-1,1-дифенилпропан, — т. пл.  $165^\circ$  (с разл.); 3-амино-1-фенил-1-фурилпропан, — т. пл.  $113-114^\circ$  (с разл.); 1-амино-1,1-дифенилметан, — т. пл.  $145-147^\circ$  (с разл.); 3-амино-1-фенил-1-циклогексилпропан, размягчается при  $90^\circ$ ; 3-диэтиламино-1,1-дифенилпропан, — т. пл.  $164^\circ$  (с разл.); 3-морфолино-1,1-дифенилпропан-т. пл.  $148^\circ$  (с разл.).

Л. Михельсон

9695 П. Четвертичные аммониевые соли из эфиров пенициллина. Фредериксен, Нильсен (Quaternary ammonium addition salts of penicillin esters. Frederiksen Erling Kund, Nielsen Erling Juhl) [Løvenskemiske Fabrik ved A. Kongsted]. Пат. США 2694063, 9.11.54

Патентуются указанные продукты общей ф-лы:

Пен $COOR^1NR^2R^3R^4Y$  (Пен $COO$  — остаток пенициллина с удаленным из карбоксильной группы атомом H, R — незамещ. алкилен с 2—3 атомами C, R' — алкил с 1—12 атомами C, R'' — алкил с 1—4 атомами C, также R' и R'' вместе с N образуют пиперидин, алкилпиперидин, алкилпирролидин, в которых  $\leq 4$  заместителей по 1—2 атомам C, морфолин, N-алкилпиперазин, в котором алкил с 1—2 атомами C, R''' — алкил с 1—4 атомами C, Y — анион соляной, бромистоводородной, йодистоводородной, серной к-ты и бензол- или толуол-сульфокислоты.

О. Магидсон

9696 П. Способ получения dl-4-тиазолидон-2-капроновой кислоты или ее эфиров. Нинбург, Фридрихсен (Verfahren zur Herstellung von dl-4-Thiazolidon-2-capronsäure oder deren Estern. Nienburg Hans, Friedrichsen Wilhelm) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 931 651, 16.08.55

Антибиотик, продуцируемый *Actionomyces virgineae* и являющийся dl-4-тиазолидон-2-капроновой

к-той (I), или ее эфиры получают присоединением пропилен к акриловой к-те или ее эфиру; затем (в случае надобности, после этерификации) полученный эфир 1-гексен-6-карбоновой к-ты обрабатывают в присутствии катализатора CO и H<sub>2</sub> под давлением при повышенной т-ре; образовавшийся эфир-6-формилкапроновой к-ты конденсируют с меркаптоацетамидом и образовавшийся эфир I в случае надобности превращают в свободную к-ту. К смеси 150 ч. метилового эфира 1-гексен-6-овой к-ты (т. кип. 155°) с 100 ч. эфира прибавляют 1 ч. катализатора (Со да кизельгуре, содержание Со 30%) и обрабатывают смесью CO с H<sub>2</sub> (весовое соотношение 1:1) при 500 ат и 120°. После удаления р-рителя остается 180 ч. неочищ. метилового эфира формилкапроновой к-ты (II), из которого фракционированной перегонкой в вакууме выделяют 90 ч. чистого II с т. кип. 90°/2,5 мм. II образует хорошо кристаллизующееся бисульфитное соединение, динитрофенилгидразон имеет т. пл. 38—39°. К 20 ч. II при перемешивании прибавляют 14 ч. меркаптоацетамида, при этом масса разогревается и превращается в бесцветный сироп. К нему прибавляют 200 ч. ксилола и кипятят 20 мин., затем выделившуюся воду отгоняют в виде азеотропа с ксилолом. Р-рителем удаляют, остаток перегоняют. При 185—195°/2 мм отходит 20 ч. метилового эфира I, который быстро кристаллизуется; т. пл. 56° (из бал.). Омылением эфира I сироп, щелочью при т-ре ~20° получают соль I с почти теоретич. выходом. Свободная I хорошо кристаллизуется из воды, ее т. пл. 116—117°.

В. Красева  
9697 П. Стабилизированные растворы стрептомицина. Брайан, Догенбо (Stabilized streptomycin solutions. Bryan Jack T., Daughenbaugh Paul J.). [Merck & Co.]. Пат. США 2720482, 11.10.55

Водный р-р антибиотика, отличающийся устойчивостью при длительном хранении, содержит по крайней мере одну соль стрептомицина в кол-ве  $\geq 250$  мг основания стрептомицина в 1 мл р-ра и сложный стабилизатор в кол-ве 0,1—5% от веса р-ра, в состав которого входят  $\beta$ , $\beta'$ -тиодипропионовая к-та и ее водорастворимые эфиры в кол-ве 10—92%, по крайней мере одна кислая соль сернистой или гидросернистой к-ты и продукт присоединения к ней альдегида в кол-ве 8—90% и буфер, устанавливающий pH р-ра в пределах от 4 до 8. В нем в 50 мл воды растворяют 0,450 г NaHSO<sub>3</sub>, 0,800 г формальдегидсульфокислота Na, 0,650 г  $\beta$ , $\beta'$ -тиодипропионовой к-ты, 1,986 г цитрата Na и 0,224 г кристаллич. фенола. Затем р-р стерилизуют асептич. фильтрованием. 32,5 г стерильного сульфата стрептомицина растворяют в полученном р-ре до получения 50 мл готового р-ра. Последний сохраняет устойчивость в течение 12 месяцев без заметного обесцвечивания или уменьшения активности антибиотика.

О. Славина  
9698 П. Хлорамфеникол (Chloramphenicol) [Parke, Davis and Co.]. Австрал. пат. 161409, 10.03.55

1-(*n*-Нитрофенил)-2-дихлорацетиламинопропандиол-1, 3,  $n$ -O<sub>2</sub>N—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—CHON—CH (NH—COCHCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>OH, получают р-цией 1-(*n*-нитрофенил)-2-аминопропандиола-1,3 с дихлорацетамидом или *N*-ацилированным дихлорацетамидом.

В. Уфимцев  
9699 П. Антибиотик и способ его получения (Antibiotic and process of manufacture) [Bristol Labs., Inc.]. Австрал. пат. 163863, 21.07.55

Патентуются антибиотик (I) и его соли, задерживающие рост бактерий *B. mycoides*, *B. aureus*, *M. tetragenus*, *Staph. aureus* и *B. subtilis*. I, имея амфотерный характер, дает соли с к-тами и металлами; I растворим в H<sub>2</sub>O (минимум растворимости при pH 3—4), легко растворим в CH<sub>3</sub>OH как в форме к-ты, так и в форме соли; в вышних спиртах растворим только в форме к-ты; из р-ра в H<sub>2</sub>O при pH 2 I экстрагируется бутанолом и амидовым спиртами, но не экстрагируется метилизобу-

тилкетонем, бал. эфиром, этилацетатом и амилацетатом; I дает с NH<sub>4</sub>OH и солью Рейнке твердые производные с антабактериальным действием; I поглощает УФ-свет только в области 210—230 мμ, дает отрицательную р-цию с нивгидрином и в пробах по Сакагуни, Молиша и Эрлиха-Паули; I в водн. р-рах при pH 2—10 стабилен  $\leq 10$  дней.

Н. Горбовицкий  
9700 П. Получение фитина. Томас (Preparation of phytin. Thomas McCallip J.). [A. E. Staley Manufacturing Co.]. Пат. США 2701257, 1.02.55

Кукурузный экстракт, имеющий при 15—16° плотность 7—14° B $\phi$ , обрабатывают при 43—60° соединением, содержащим Са-ион, при pH 5,0—5,8; выпавший фитат кальция отделяют, растворяют в р-ре к-ты при pH 0,5—3 и ~77°, кипятят 15—45 мин., отделяют нерастворившуюся часть и осаждают при pH 6,3—6,8 и в интервале от ~50° до кипения р-ра соединением, содержащим Са-ион.

О. Магидсон  
9701 П. Способ получения смеси веществ со специфическим спазмолитическим действием из лакричного корня. Вёльм, Зиверс (Verfahren zur Gewinnung eines Stoffgemisches mit spezifischer, vorwiegend spasmolytischer Wirkung aus Radix liquiritiae. Woelm Max, Sievers Ursula, geb. Lippold). [Fa. M. Woelm]. Пат. ФРГ 936162, 7.12.55

Лакричный корень экстрагируют неводн., смешивающимся с водой р-рителем, экстракт переводят в водн. р-р, из которого осаждают смесь активных и-в органич. или неорганич. к-той или нейтр. солью, полученный осадок растворяют в слабощел. р-рителе. 160 г солодкового корня без предварительного обезжиривания экстрагируют горячим 96%-ным спиртом, экстракт выпаривают досуха в вакууме, остаток растворяют в 250 мл воды, прибавляют 90 мл 10%-ной HCl и фильтруют после 2-дневного стояния, при 20°. Осажденный продукт трудно растворим в воде, легче в очень разб. щелочи. В других примерах для осаждения пользуются муравьиной к-той или NaCl.

Ю. Вендельштейн  
9702 П. Получение высокоактивных экстрактов надпочечников. Штаудингер (Verfahren zur Gewinnung hochwirksamer Nebennierenrinden-Extrakte. Staudinger Hansjürgen). (C. F. Boehringer & Söhne, G. m. b. H.). Пат. ФРГ 914053, 26.06.54; 916109, 7.08.54 [Pharmaz. Ind., 1954, 16, № 11, 473; 1954, 16, № 11, 474 (нем.)]

Увеличить активность препаратов, обладающих действием кортикоидных гормонов, можно (по пат. 914053) путем обогащения гормонов надпочечников (I), для чего при экстракции I прибавляют оксидазу (O) или содержание O вытяжки из тыквы, петрушки, огурцов и пр. Действие O зависит от содержания соединений Си, т. к. последние эффективны и тогда, когда O не действует. Согласно пат. 916109 соединения Си частично или полностью заменяют O при экстракции I, не меняя условий процесса.

В. Введенский  
9703 П. Стабилизированный состав, содержащий папаин, и его получение. Хинкел (Stabilized papain composition and its preparation. Hinkel Emil T., Jr). [Sterling Drug Inc.]. Пат. США 2676138, 20.04.54

Устойчивый сухой препарат папаина с высокой протеолитич. активностью получают прибавлением к нему небольшого кол-ва Na-бисульфита.

В. Уфимцев  
9704 П. Питательный раствор и способ его приготовления. Эллиот (Nutrient feed and process of making same. Elliott John). [Dade Reagents, Inc.]. Канад. пат. 505946, 21.09.54

Стерильный, стойкий питательный р-р (I) для введения в желудочно-кишечный тракт содержит белковые в-ва, представляющие собой растворимые белки и аминокислоты, а также по меньшей мере 2 ч. углеводов

на 1 ч. белка или аминокислот, воду и минер. компоненты; кроме того, р-р может содержать витамины. Способ отличается прибавлением к I достаточного кол-ва к-ты, чтобы рН I был равен 4,0—6,2; затем I фильтруют через фильтр, диаметр пор которого достаточно мал, чтобы они могли задержать бактерии. Наиболее подходящий рН 15,0. Предложен также I, содержащий еще этиловый спирт. Л. Михельсон

**9705 П.** Стерилизация щелочной соли *п*-аминосалициловой кислоты для инъекций. Кобаяши (Sterilization of alkali *p*-aminosalicylate injection. Kobayashi Juichi) [Mitsubishi Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 1599, 26.03.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 1, 573 (англ.)]

Щелочную соль *п*-аминосалициловой к-ты, адсорбированную 2—15% воды, для стерилизации обрабатывают сначала ацетоном, а затем эфиром. О. Магидсон

**9706 П.** Способ приготовления устойчивых растворов 4-диметиламино-1-фенил-2,3-диметилпиразолона для инъекций. Бёдеккер (Verfahren zur Herstellung beständiger injizierbarer Lösungen von 4-Dimethylamino-1-phenyl-2,3-dimethylpyrazolon. Boedeker Friedrich) [Riedel-de Haën A.-G.]. Пат. ФРГ 936232, 7.12.55

Для приготовления устойчивых конц., напр., 10—20% водн. р-ров 4-диметиламино-1-фенил-2,3-диметилпиразолона (I) для инъекций патентуется применение в качестве в-в, сообщающих I растворимость, комбинации 1-фенил-2,3-диметилпиразолона (II) и уретана, причем общее кол-во указанной комбинации в-в равно или менее части растворимого I, а уретан, сравнительно с II применяют в отношении 1 : 2. Получаемые конц. водн. р-ры I неограниченно устойчивы, напр. р-р, содержащий в 100 ч. 15 ч. I, 10 ч. II и 5 ч. уретана или в 100 ч. р-ра 20 ч. I, 15 ч. II и 5 ч. уретана; при замене указанных в примерах кол-в уретана таким же кол-вом дополнительно введенного II прозрачные при нагревании р-ры обнаруживают помутнение через 24 часа после охлаждения до 20°. Ю. Вендельштейн

**9707 П.** Способ ампулирования субсалицилата висмута. Бакуолтер (Repository bismuth subsalicylate. Bickualter Frank Harold). Пат. США 2713020, 12.07.55

Приготовление терапевтич. препарата для инъекции, содержащего В-субсалицилат (I), производят диспергированием (I) в пригодном для инъекции невысыхающем омыляемом масле, напр. в арахисовом масле или этилолеате. Для лучшего диспергирования I в масло вводят соль металла — алюминия, цинка или германия и жирной насыщ. или ненасыщ. одноосновной к-ты с длинной цепью, содержащей 12—22 атома С, напр. стеарата Al (II) в кол-ве 0,1—10% вес. от объема масла. Получаемые составы имеют вязкость 230—500 *спуаз* при 25° и вполне пригодны по вязкости для иглы инъекционного шприца. К 100 мл арахисового масла добавляют 2% моностеарата алюминия, и смесь медленно нагревают со скоростью 2—3° в мин. при перемешивании до получения прозрачной смеси. При этом т-ра достигает 120°. Нагревание медленно продолжают до 135°, чтобы обеспечить полное диспергирование II. Смесь затем охлаждают до 20°. К 13% диспергированного I добавляют 3% хлорбутианола и вводят смесь при размешивании в полученный гель. Смесь затем помещают в 20 мл ампулы, запаивают их и стерилизуют в течение 1 часа при 100°. При хранении ампул в течение 18 месяцев наблюдалось лишь незначительное осаждение I. О. Славина

**9708 П.** Композиции сульфонамидов с терапевтической активностью. Роблин (Therapeutic sulfonamide compositions. Roblin Richard O., Jr) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 505582, 7.09.54

Указанные препараты в дозированной лекарственной форме для приема внутрь содержат: 1) *п*-аминобензолсульфонамид, замещ. у N'-азота гетероциклич. радикалом в сочетании с незамещ. гетероциклич. сульфонамидом; 2) 2-сульфаниламидопиримидин в большем кол-ве, чем сочетаемый с ним незамещ. тиадiazолилсульфонамид; эта смесь дает более высокую рН мочи, чем один 2-сульфаниламидопиримидин, в то же время значительно понижается токсичность его для почек, а терапевтич. активность не меняется; 3) 2-сульфаниламидотиазол с незамещ. тиадiazолилсульфонамидом; эта композиция обладает теми же преимуществами, какие указаны в втором примере; 4) композицию 2-сульфаниламидопиразина с незамещ. тиадiazолилсульфонамидом, обладающую преимуществами, указанными в втором примере. Л. Михельсон

**9709 П.** Способ получения лечебных средств из высших аминокислот. Шрадер, Шмиц (Verfahren zur Herstellung von therapeutischen Mitteln aus höher molekularen Aminosäuren. Schrader Hans, Schmitz Adolf) [Th. Goldschmidt A.-G.]. Пат. ФРГ 893951, 22.10.53, [Chem. Zbl., 1955, 126, № 35, 8211 (нем.)]

Аминокислоты, содержащие не менее двух основных атомов N, одну или больше COOH-групп и один алифатич. остаток по крайней мере с 6 атомами C, переводят в соли неорганич. или органич. к-т. Пентадецилдитилен триамин вводят в р-цию с C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>COOH (I) и продукт р-ции переводят в хлоридат, который при рН 6,5 представляет прозрачный гель. Полученные аналогичные продукты р-ции из оксидэтилдетилен триамин, стеариновой к-ты (II) и I или из дитилен триамин, II и I переводят в лактат, ацетат или малеинат. Синтезированные в-ва в форме паст или желе применяют для лечения стафилококковых кожных болезней, в особенности фурункулезов. И. Горбовицкий

**9710 П.** Способ приготовления для приема внутрь лекарственных препаратов, чувствительных к кислотам. Лоуи (Process of preparing acid-sensitive drugs for oral administration and the product so produced. Loewe Leo). Канад. пат. 508292, 21.12.54

Чтобы чувствительные к к-там лекарственные препараты (пенициллин, гепарин) могли проходить через пищеварительную зону без потери активности, предлагается придавать им покрытие, содержащее анионную обменную смолу и обработанный формалином протеин. Для порошкообразной смеси натрия-пенициллина, обработанной указанным образом, дается еще наружная желатиновая капсула, обработанная формалином. О. Магидсон

**9711 П.** Состав для подавления аппетита. Фергусон (Appetite satient. Ferguson Edgar A., Jr). Пат. США 2714083, 26.07.55

Указанный твердый состав, предназначенный для медленного растворения в слюнной жидкости (при этом внутренняя поверхность рта, включая язык, покрывается тонким вкусо-изолирующим покрытием), содержит в качестве активного ингредиента смесь ~4 ч. Na-карбоксиметилцеллюлозы и 1 ч. винной к-ты. Г. Новоселова

**9712 П.** Состав для профилактического лечения домашней птицы. Горо, Неракер (Composition for control of poultry diseases. Goreau Theodore N., Neracker Otto), [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2678295, 11.05.54

Для предупреждения заболеваний домашней птицы к питьемому корму добавляют тиосемикарбазон общей ф-лы (RO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>—CH=N—NHCSNH<sub>2</sub>, где R—алкил или алкенил, содержащий не более 5 атомов С. Ю. В.

**9713 П.** Способ получения пастообразной смеси, содержащей торф, для медицинских целей. Вартль



**штейнер** (Verfahren zur Herstellung einer pastenartigen torfhaltigen Mischung für medizinische Zwecke. Wartlsteiner Hans) [Alpenländischer Zentralverein zur Förderung schöpferischen Schaffens und Hans Wartlsteiner]. Пат. ФРГ 916110. 2.08.54 [Pharmaz. Ind., 1954, 16, № 12, 518 (нем.)]

В суспензию волокнистого или жирного торфа (I) в йодсодержащих жидкостях природного происхождения или искусств., напр. в йодсодержащей воде Халлера, вносят в сухом виде тонкоизмельченную массу материала, содержащего дубильные в-ва, напр. дубильную кору дуба или сосны, и сухой, тонкоизмельченный I, пока не будет достигнута требуемая пастообразная консистенция. Измельчение сухих дубильных в-в и I можно производить в ударной мельнице с крестообразным биллом, или в шаровой мельнице. Полученную пасту применяют в качестве компресса. Прибавлением серы, особенно тонкоизмельченной, можно повысить стойкость и целебное действие пасты. Л. Михельсон

См. также: Общие вопр. 2947 Бх, 3284 Бх, 3350 Бх. Неорганич. лек. в-ва 3084 Бх. Орган. синтез. лек. в-ва 7952, 7980, 8007—8009, 8017, 8042, 8056, 8064, 8070—8072, 8085, 8089, 8114, 8140, 8145, 8153, 8154, 8165, 8232, 8345, 9507, 9515; 2254 Бх, 2256 Бх, 2609 Бх, 3103 Бх, 3278 Бх, 3282 Бх, 3328 Бх, 3330 Бх, 3336—3338 Бх. Алкалоиды 2254 Бх, 2745—2747 Бх. Глюкозиды 8163, 8239, 8608; 2364 Бх, 2748 Бх. Витамины 8214—8219, 8588; 2260 Бх, 2261 Бх, 2264 Бх, 2272 Бх, 2435—2437 Бх, 2439 Бх, 2444 Бх, 2445 Бх, 2455 Бх, 2456 Бх, 2462 Бх, 2464 Бх, 2741 Бх, 2742 Бх. Гормоны 8000, 8180—8196; 2253 Бх, 2261 Бх, 2267 Бх, 2268 Бх, 2372 Бх, 2476—2478 Бх, 2527 Бх, 2539 Бх, 2973 Бх, 2983 Бх. Антибиотики 8220, 8226, 8617, 8620, 8628. Органопрепараты 2505 Бх. Методы анализа 8565, 8583, 8601, 8619, 8731, Контрастные в-ва 9722.

## ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор В. С. Челюзов

**9714. Повышение фотографических свойств желатинны** путем обработки ее растворов отбеливающими глинами. Залезняк П. Н., Кирсанов Н. В., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 6, 950—952

Для улучшения фотографич. свойств желатинны (Ж) исследовалась обработка ее естественными и активированными глинами. Обработке подвергался 10%-ный р-р Ж, в который вводили порошкообразный адсорбент в кол-ве 3—10% от веса сухой Ж. После часового перемешивания глинистые частицы отделяли фильтрованием, а р-р подвергали студению и сушке. Фотосвойства Ж определяли по ГОСТ 317—52 в сравнении с необработанным образцом Ж той же серии. Наибольшее повышение фотографич. активности Ж (на 24—63%) наблюдалось при применении монтмориллонитовых маложелезистых глин (I) асканского и огланлинского месторождений. I имеют слоистое строение и обладают высокой емкостью поглощенных оснований (CaO, MgO, K<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>O) от 60 до 100 междо обменных ионов на 100 в сухой породе. Каолинитовые глины Башкирии и железистые монтмориллонитовые глины Татарии положительного эффекта не дали. Использование I для улучшения свойств Ж имеет преимущество перед применением MgO, так как I не вызывают подщелачивания Ж и сравнительно дешевы. С. Бонгард

**9715 П. Состав для фотомеханического защитного слоя** (Photomechanical resist compositions) [Kodak, Ltd]. Англ. пат. 730451, 8.06.55

Патентуется получение сложных эфиров (I) коричной к-ты, о-хлор-α-фенил-, β-фенил- или м-нитрокоричной к-ты и целлюлозы или ее ОН-содержащих производных

(II). Хлорид соответствующей к-ты нагревают с дисперсией целлюлозы в пиридине, разбавляют диоксаном или ацетоном, фильтруют и вливают в воду для осаждения I. В качестве II указаны частично этерифицированная и гидролизованная целлюлоза, ацетил-, оксипропил- (или пропил-) и β-оксипропилцеллюлоза. β-Оксипропилцеллюлозу получают осаждением из водн. р-ра технич. оксипропилового эфира целлюлозы избытком этилового спирта, осадок промывают спиртом и высушивают. С. Бонгард 9716 П. Фотографические материалы и полимеры для них (Photographic materials and polymers therefor) [Kodak, Ltd]. Англ. пат. 723602, 9.02.55

Патентуются светочувствительные полимеры (I), со-

держащие повторяющиеся группы  $-\text{CH}_2-\text{CH}-$   
 $-\text{D}-\text{CO}-\text{C}[(\text{CH}_2)_n\text{N}]=\text{CH}-\text{C}(\text{R})=\text{CH}-\text{Q}$ ,  
 где  $n=0,1,2$  или 3; Q-арильная группа бензольного ряда: D — одинарная связь или арильная группа бензольного или нафталинового ряда; R — H или алкил с 1—5 атомами C. Приведены полимеры и сополимеры винилциннамоилацетата, винил-п-метоксидиннамоилацетата (в частности, с винилбензоилацетатом), ацетилстирола и его α-н-амил-, п-Cl-, м-NO<sub>2</sub>-, о-Cl-, п-метоксид-, п-метил- и бензилпроизводных, п-Cl- или п-метоксидиннамоил-ацетил-о-метоксидстирола, п-метилциннамоилацетил-о-хлорстирола и циннамоил-метилвинилкетона. I получают конденсацией полимера, ацилированного винилбензола или нафталина с (примуществом, избытком) коричным альдегидом (II); в других случаях винилацетатом (который может быть получен деполимеризацией поливинилацетатом) или мономер ацетонафтаона полимеризуют или сополимеризуют с в-вом (III), содержащим группу  $-\text{CH}=\text{C}<$ , полученный продукт конденсируют с II. Конденсация может быть проведена в присутствии дегидратирующих катализаторов (напр., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, уксусного ангидрида, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, толуолсульфокислоты, триметилбензил-, тетраметил- или тетраэтилгидроксил-аммония, триметилбензилбутоксид-аммония, NaOH, Na-метоксида и р-ри-телей, напр. 1,4-диоксана, бензофенона или большого избытка альдегида. В качестве III названы стирол, акрилонитрил, акриловые и аллакриловые к-ты и эфиры, малениновый ангидрид и изобутилен. Частично ацелированный полистирол получают обработкой сероуглеродного р-ра полистирола ацетилхлоридом в присутствии AlCl<sub>3</sub>. II имеют строение  $\text{Q}-\text{CH}=\text{C}(\text{R})-\text{CHO}$ , где R — H или алкил с 1—5 атомами C; Q-арильная группа бензольного ряда. Могут быть применены смеси, включающие альдегиды типа бензальдегида.

С. Бонгард 9717 П. Способ приготовления фотографических эмульсий и получение новых веществ. Хилл (Procédé de préparation d'émulsions photographiques et nouveaux produits obtenus. Hill George D.) [Kodak-Pathé]. Франц. пат. 1097212, 1.07.55 [Teintex, 1956, 21, № 2, 143 (франц.)]

Патентуется сенсibilизация галлоидсеребряных фотографич. эмульсий новыми полиметиновыми крас-

ителями ф-лы:  $\text{R}-\text{N}(\text{Z})-(\text{L}=\text{L})_n-\text{C}=(\text{L}-\text{L})_d$   
 $=\text{C}(\text{Q})-\text{C}=\text{O}$ , где R-алкил; L-замещ. или незамещ. метиновая группа; d-0, 1 или 2; n-0 или 1; Z-неметаллич. атомы для построения пяти- или шестичленного гетероцикла. Н. Спассокуцкий 9718 П. Фотографические эмульсии для прямого позитивного изображения. Глассетт, Саттон (Photographic emulsions. Glassett J. W., Sutton F. S.) [Mason E. N. & Sons, Ltd]. Англ. пат. 714190, 25.08.54

Галлоидсеребряная эмульсия содержит десенсибилизирующую четвертичную соль γ, γ'-дипиридила. Эф-

Фективная экспозиция производится желтым светом. В первом примере води. р-р N, N'-дибензил-γ,γ'-дипиридилхлорида («бензиловый виологен») добавляют к хлоросеребряной эмульсии, которую затем наносят на бумагу, высушивают и вуалируют белым светом. Во втором примере указан «этиловый виологен». Могут быть применены также четвертичные соли замещ. γ, γ'-дипиридилов.

Т. Ткаченко

**9719 П.** Стабилизированные светочувствительные эмульсии (Stabilized light-sensitive emulsions) [Kodak Pty., Ltd]. Австрал. пат. 166929, 1.03.56

Патентуется галлодосеребряная эмульсия, сенсбилизированная полимером (I) алкиленоксида (II) и содержащая соединения Hg (III) в кол-ве 0,05—1 мг на моль галлоидного серебра. I выбирают из классов в-в, включающих полиалкиленгликоли, продукты конденсации II с гликолями, продукты конденсации II с алифатич. спиртами, к-тами или аминами и продукты конденсации I с продуктами дегидратации гексенового кольца. II содержит 2—4 атомов C. Мол. вес I ≥ 300. В качестве III применяют молекулярные соединения солей Hg с аминами и солями аминов, органич. соединения Hg, в которых атом Hg соединен неионной связью с органич. ядром и ионной связью с анионом, а также простые соли Hg.

С. Бонгард

**9720 П.** Светочувствительные материалы для экспонирования рентгеновскими лучами (Light-sensitive photographic elements suitable for X-ray exposure) [Kodak, Ltd]. Англ. пат. 730622, 25.05.55

Патентуется синтез сенсбилизующих красителей. 3,3'-Ди-*n*-лаурилоксацианинперхлорат получают добавлением изоамилинирига к горячей суспензии 2-метилбензоксазолауриодида в уксусном ангидриде и обработкой образовавшегося продукта SO<sub>2</sub> для превращения триодида в нормальный иодид. Обработка перхлоратом натрия, растворенным в горячем метаноле или этаноле, приводит к образованию соответствующего перхлората. 2-[2-(1-пиперидил)-винил] бензотиазолауриоперхлорат получают р-цией пиперидина с 2-3-ацетанилидоэтилбензотиазолауриодидом (из 2-метилбензотиазолауриодида и дифенилформамидина и уксусного ангидрида) в этаноле и обработкой полученного продукта перхлоратом натрия в метаноле.

С. Бонгард

**9721 П.** Способ суперсенсбилизации фотографических галлодосеребряных эмульсий. Лирмейкерс, Карролл (Verfahren zum Übersensibilisieren von Halogensilberemulsionen. Leermakers John A., Carroll Burt H.). [Kodak A.-G.]. Пат. FRG 903651, 8.02.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 21, 4982—4983 (нем.)]

Патентуется суперсенсбилизация фотографич. галлодосеребряных эмульсий, сенсбилизированных 2'-цианинами (I), 2,2'-карбоцианинами (II) или гемидикарбоцианинами (III), основаниями стирилов (IV)

строения  $N(Z) = C - CH = CH - C_6H_4 - NRR'$  и  $N(Z') = CH - CH - C - CH = CH - C_6H_4 - NRR'$ , где R и R' — алкильные группы; Z — неметаллич. атомы для построения остатков с пяти- или шестичленным гетероциклич. кольцом; Z' — винильная или бензогруппа. В качестве I можно применять все известные 2'-цианины и мезоалкилтиацианины; в качестве II приведены тиа- и селенакарбоцианины; в качестве IV названы 2-*n*-диметиламиностирилбензотиазол, 2-*n*-диметиламиностирилбензоселеназол, 2-*n*-диэтиламиностирил-β-нафтиазол, 2-*n*-диметиламиностирилхинолин, 4-*n*-диметиламиностирилхинолин и 4-*n*-диметиламиностирилпиридин. Соотношение сенсбилизатора к суперсенсбилизатору может быть от 1 : 100 до 10 : 1.

Н. Спасокукоцкий

**9722 П.** Новые вещества для увеличения контраста для радиологических исследований. Роз (Nouveaux agents de contraste pour examens radiologiques. Rose Y. A.). Франц. пат. 1058115, 15.03.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 14, 3208 (нем.)]

При рентгенологич. исследованиях бронхов и пупот для увеличения контраста применяют йодсодержащее масло, к которому добавлено 50 вес. % алюминиевой или тальковой пудры.

К. Мархилевич

**9723 П.** Неспекающаяся смесь бромистого калия (Non-caking potassium bromide composition) [Kodak, Ltd]. Англ. пат. 726108, 16.03.55

Для получения несспекающегося бромистого калия для фотографич. целей тонкораздробленный KBr смешивают с борным ангидридом (I), метаборной (II) или ортоборной (III) к-той. В-во, препятствующее спеканию, может быть добавлено в кол-ве 0,05—10%, преимущественно, в кол-ве 0,5—1% от веса KBr. Согласно примерам, добавление 0,05 % или 1% I, 0,5% II или III позволяет получать смесь, не изменяющуюся при выдерживании в течение одной недели при переменном нагревании (49°) и охлаждении.

С. Бонгард

**9724 П.** Способ непосредственного получения позитивных фотографических изображений. Вейде (Process for the direct production of positive photographic images. Weyde Edith) [Agfa Akt.-Ges. für photofabrication]. Пат. США 2712995, 12.07.55

Фотографический материал имеет два контактированных слоя — позитивный (ПС) из малочувствительной эмульсии, способной проявляться без освещения в спец. проявителе, и негативный (НС) из высокочувствительной эмульсии, зерна которой проявляются только после экспонирования активным светом. Соотношение кол-в солей серебра в НС и ПС составляет от 0,1 до 10 к 100. Условия съемки подбирают так, чтобы экспонировались только зерна эмульсии НС. Проявитель содержит в-во, лучше растворяющее галлоидное серебро ПС, чем НС, и соли, имеющие тот же анион, что и серебряные соли НС. Кол-во указанных солей подбирают так, чтобы не затруднять проявление ПС до тех пор пока в НС не образуется слабое негативное, а в ПС — заметное позитивное изображение. Это позитивное изображение получается вследствие того, что в ПС проявление идет неравномерно, так как неметаллич. продукты проявления освещенных участков НС мешают проявлению находящихся в контакте с ними участков ПС.

Н. Спасокукоцкий

**9725 П.** Фотографический проявитель (Photographic process and agent) [International Polaroid Corp.]. Англ. пат. 714412, 25.08.54

Патентуется обрабатывающий р-р для одноступенчатого фотографич. процесса, содержащий воду, проявляющее в-во, в-во, образующее с галлоидным серебром водорастворимые комплексы, микрокристаллы в-ва, способных разлагать эти комплексы и служащих активаторами проявления серебра этих комплексов, и в-во, придающее вязкость и стабильность суспензии и способное по удалении воды образовывать эластичную пленку. Указаны в качестве проявляющих в-ва — гидрохинон, хлор- и бромгидрохиноны, хлоргидраты *n*-аминоили диаминофенолов, метол или его смеси с гидрохиноном; как комплексобразующие в-ва — тиосульфаты натрия и аммония или аммиак; как активаторы — сульфиды Pb, Cd, Zn, Sb, Ni, Co, In и Cu или селениды Pb, Cd, и Zn; как пленкообразующие — Na-карбоксиметилцеллюлоза. К р-ру могут быть добавлены другие необходимые в-ва: щелочь, сульфат, пигменты (TiO<sub>2</sub> или BaSO<sub>4</sub>), пластификаторы (глицерин), антивуалирующие (хлорбензотриазол) и консервирующие в-ва (лимонная к-та).

Н. Спасокукоцкий

**9726 П.** Фотографический аппарат и комплект. Ланд (Photographic apparatus and product. Land)

Edwin H.) [Polaroid Corp.]. Пат. США 2719789, 4.10.55

Устройство для одноступенного способа фотографии состоит из катушки с рулоном негативного материала, катушки с рулоном позитивного материала, двух прижимных валиков, которыми контактируется слой негативного материала с приемным слоем позитивного материала, и контейнера с обрабатывающей жидкостью (ОЖ). Отличительной особенностью устройства является наличие спец. электр. реле, регулирующего подачу ОЖ в зависимости от ее электропроводности. Реле закрывает кран при наличии избытка ОЖ, следовательно, при уменьшенном электр. сопротивлении, и открывает кран при уменьшении толщины слоя ОЖ. Измерительная часть схемы состоит из двух металлич. полосок, нанесенных вдоль краев одного из рулонов. Электр. контакт между полосками осуществляется при нанесении на рулон ОЖ.

Н. Спасокукоцкий  
9727 П. Способ с диффузионным переносом фотографического изображения во время проявления. Меррей (Method for effecting the migratory transfer of a photographic image during development. Murray H. D.) [Oxalid Co., Ltd]. Англ. пат. 713163, 4.08.54

Патентуется способ диффузионного переноса неосвещенного галлоидного серебра с экспонированного эмульсионного слоя на приемный материал и восстановления его в Ag. Ленту приемного материала (I), напр. бумаги, с нанесенным на нее желатиновым слоем, содержащим осадитель Ag-ионов, надевают на ролик, вращающийся в кювете с проявителем для смачивания желатинового слоя. I протягивают смоченной поверхностью вверх, и на участки ее, приближающиеся к месту захвата парой прижимных роликов, накладывают куски экспонированного негативного материала эмульсией вниз. Проходя между роликами, оба материала приводятся в тесный контакт. После прохождения прижимных роликов I может быть отрезана, и негатив отделен от нее.

С. Бонгард  
9728 П. Способ прямого получения позитивных фотографических изображений (Process for the direct production of positive photographic images) [Farbenfabriken Bayer]. Англ. пат. 701051, 16.12.53

Фотографическое позитивное изображение получают проявлением шел. р-ром проявляющего в-ва (ПВ) экспонированного галлодосеребряного слоя (I), находящегося в контакте с таким водонепроницаемым листом (II), который другой стороной соприкасается с нечувствительным водонепроницаемым слоем (III) коллоида, содержащим р-тель галлоидного серебра. Это в-во диффундирует через II к I и растворяет неэкспонированное галлоидное серебро, которое затем восстанавливается в II с образованием позитивного изображения. II изготовлен из регенерированной целлюлозы или бумаги и может содержать центры проявления (ЦП): колл. Ag или Au, колл. Ag<sub>2</sub>S, селенид, теллурид или в-ва, образующие ЦП в процессе проявления, т. е. Na<sub>2</sub>S. Все эти в-ва могут быть введены в II при проклеивании или в III. ПВ может быть введено полностью или частично в I, проявление происходит в шел. р-ре, а тонизирующие в-ва, напр. меркаптосоединения, могут быть введены в I или III. Пример: I содержит гидрохинон, метабисульфит калия и 1-фенил-5-меркаптотетразол; II содержит тиосульфат; III погружен в разб. р-р колл. серебра и высушен. После экспонирования I материалы проходят через воды. р-ры Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> и NaOH; I приводят в контакт с II, к которому с другой стороны прижимают III. В р-ре или по выходе из р-ра слои разделяют и через 1 мин. в II образуется позитивное изображение.

Т. Ткаченко  
9729 П. Фотографический процесс и материалы для его выполнения. Ланд (Photographisches Ver-

fahren und Mittel zur Durchführung des Verfahrens. Land Edwin Herbert) [International Polaroid Corp.]. Пат. ФРГ 932344, 29.08.55

Патентуется комплект для одноступенного фотографич. процесса (см. РЖХим, 1954, 15490), состоящий из негативного материала с галлодосеребряным эмульсионным слоем, приемного слоя для позитивного изображения и пакета с обрабатывающей пастой (ОП). Подложки негативного и позитивного материалов прозрачные или бумажные. ОП — воды. р-р проявляющего в-ва, щелочи, в-в, образующих с галлоидным серебром растворимые комплексы, колл. в-в, придающих р-ру вязкость и при высыхании дающих эластичную пленку, и антиуалирующих в-в. В ОП суспендированы микрорекристаллы сульфидов или селенидов тяжелых металлов, служащие активаторами восстановления комплексов галлоидного серебра. В качестве в-в ОП указаны гидрохинон, хлор- и бромгидрохиноны, толигидрохинон, хлоргидраты л-амино- и диаминифенолов, метол и смеси метола с гидрохиноном, NaOH, р-тели галлоидного серебра, тиосульфаты Na или NH<sub>4</sub>, аммиак, хлорбензотриазол, оксиктилцеллюлоза или Na-соли карбоксиметилцеллюлозы, полиметакриловой или полиакриловой к-ты, активаторы — PbS, CdS, ZnS, NiS, CoS, InS, CuS, PbSe, ZnSe. Вязкость ОП 1000—2000 000 сантиу при 24°. Водонепроницаемый пакет для ОП 3-слойный из прочной с металлич. фольгой бумаги, покрытой щелочеустойчивым лаком (72% поливинилбутирала, 23% нитроцеллюлозы и 5% дибутилового эфира себаценовой к-ты). Для сцепления с ОП поверхность позитивного материала покрывают лаком из поливинилового спирта, метил-, этил- или карбоксиметилцеллюлозы, ацетогаллатов целлюлозы, пектина, альгината натрия, гуммиарабика и т. п., к которым примешаны мелкодисперсные силикагель, кизельгур или глины. В подложку, баритовый или лаковый слой вводит в-ва, способные нейтрализовать ОП, чтобы предохранить снимок от потемнения вследствие окисления проявляющих в-в O<sub>2</sub> воздуха, напр. соли металлов, образующих нерастворимые гидроксиды (напр., ацетаты или нитраты Zn, Cd и Pb), а также органич. соединения, гидролизующиеся щелочью (напр., эфиры шавелевой, винной и малеиновой к-ты). ОП изготавливают в атмосфере N<sub>2</sub>, напр., по рецепту: 119 г N-карбоксиметилцеллюлозы смешивают с 1860 мл воды и добавляют Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 78 г, NaOH 74,6 г, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 14,5 г, лимонной к-ты 38,5 г, гидрохинона 52 г и хлорбензотриазола 1,5 г. Смесь перемешивают 1 час. К 60 г смеси добавляют 2 мл свеженитрированного 1%-ного р-ра Na<sub>2</sub>S, размешивают и по каплям добавляют р-р ацетата Pb 0,016 г и ацетата Cd 0,021 г, ацетата Pb 0,033 г или ацетата Cd 0,023 г в 2 мл воды.

Н. Спасокукоцкий  
9730 П. Фотографический комплект, содержащий обрабатывающую пасту и аппарат для него (Self processing photographic film assemblage and magazine therefor) [International Polaroid Corp.]. Англ. пат. 706901, 7.04.54

Патентуется фотоаппарат с фильмопакетом для одноступенного фотографич. процесса по способу диффузионного переноса солей серебра (см. РЖХим 1954, 15490). Фотоаппарат состоит из камеры для экспонирования с пакетом негативных слоев, отделенной перегородкой, не доходящей в верхней части до конца, от другой камеры (K), в которой находятся позитивные материалы (ПМ) и прикрепленные к ним пакеты с проявляющей-фиксирующей пастой (ПФП). Каждый негативный слой имеет прикрепленную к нему длинную бумажную ленту. Все эти ленты перекинута через перегородку и входят между ПМ так, что при вытягивании каждой ленты экспонированный негативный слой оказывается приложенным эмульсионной стороной к приемному слою ПМ. Ниже пакета с ПФП лента проходит сквозь ПМ



через вырез и выходит наружу через щели вниз. Экспонированный негативный материал вытягивают за эту ленту до совмещения с ПМ, после чего их совместно протягивают через щель аппарата; при этом пакет с ПФП раздвигается, и паста равномерно распределяется тонким слоем между негативным слоем и ПМ. Негативный слой предпочтительно изготовлять на непрозрачной бумажной подложке, а для ПМ рекомендуется применять баритованную подложку с нанесенным на нее спец. слоем и черною оборотной стороной.

Н. Спасокукоцкий

**9731 П. Светочувствительные диазосоединения, содержащие алюминиевую пудру, их приготовление и применение.** Фредерик (Compositions diazotiques, sensibles à la lumière et contenant des pigments d'alumine, leur procédé de fabrication et leurs applications. Frederick Joseph E.) [General Aniline & Film Corp]. Франц. пат. 1097264, 4.07.55 [Teintex, 1956, 21, № 2, 143, 145 (франц.)]

Способ получения матовых ярких цветных репродукций состоит в том, что под клише устанавливается подложка, покрытая светочувствительным диазосоставом, связующим и алюминием (практически, х. ч.) с диаметром частиц  $\leq 5 \mu$ . Роль алюминия сводится к повышению адгезии к подложке, к получению нестирающихся отпечатков и дает возможность получать матовые отпечатки, избегая искажения отпечатка и применять гидрофобную подложку. Для активации связующего подложку, покрытую, как указано выше, подвергают действию щелочи.

Н. А.

**9732 П. Получение суспензий коллоидного серебра** (Production of colloidal silver dispersions) [Du Pont de Nemours & Co.]. Англ. пат. 739851, 2.11.55

Патентуется способ получения желтых колл. суспензий серебра. Водн. золь  $\text{AgBr}$  в присутствии защитного коллоида (I) восстанавливают в-вом, имеющим восстановительный потенциал не менее 0,3. Водн. желатиновые р-ры  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Br}$  с небольшим избытком  $\text{Br}^-$  смешивают при  $27^\circ$ , подщелачивают  $\text{NaOH}$ , восстанавливают гидразином, обычным в эмульсионной технике приемом удаляют растворимые соли и готовят суспензию для нанесения слоя на подложку. Возможно применение других растворимых  $\text{Ag}$ -солей, бромидов и I, в частности, поливинилового спирта или поливинилацетата.

С. Бонгард

**9733 П. Фотографический материал.** Дрейфус, Гашнар, Линден (Matériau photographique. Dreyfus Paul D., Gaspar Bela, Linden Gustave B.). Франц. пат. 1053811, 5.02.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 15, 3543 (нем.)]

Патентуется фотоматериал, состоящий из подложки и светочувствительных галогидосеребряных слоев, из которых, по крайней мере, один содержит в прозрачной форме азокраситель (I), чувствительный к рН, и по крайней мере один иной слой — прозрачный краситель, который может быть переведен в абсорбирующую форму изменением рН, соответствующим рН I в его абсорбирующей форме. Пример: 2,25 г красителя, полученного сочетанием диазотированной 4-нитроанилин-2-сульфокислоты с 1-н-толуолсульфамино-5-нафтолом, добавляют к галогидосеребряной эмульсии для получения окрашенного изображения и тот же краситель — к 7%-ному р-ру желатин для получения фильтрового слоя, причем окрашенные эмульсию и желатину доводят лимонной к-той до рН 6,0. Нанесенные на стеклянную пластинку слои имеют пурпурную окраску. После обработки в 4%-ном р-ре  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и промывания рН фильтрового слоя снижают, и он приобретает голубую

окраску. I, образующийся сочетанием сульфаниловой к-ты с 2-этил-1-нафтолом, имеет при повышенном рН пурпурный цвет, при пониженном рН — оранжевый; I, полученный сочетанием 4-нитроанилин-2-сульфокислоты с 1-диметиламинонафталином, при повышенном рН — пурпурный, при низшем рН — желтый. Получение применяемых I описано в пат. США 2356759 (Ch. Zbl., 1945, II, 1699) и 2470769 (Ch. Zbl., 1950, II, 372).

С. Бонгард

**9734 П. Светочувствительный хромированный коллоидный слой для плоской печати.** Тикнер (Photosensitive bichromated colloid plate for planographic printing. Teckner A.) [Columbia Ribbon & Carbon Manufacturing Co., Inc.]. Англ. пат. 699052, 28.10.53

На бумажную основу наносят нерастворимый слой карбоксиметилцеллюлозы (I), к поверхности которого плотно прилегает слой хромированной желатин. Пластинку можно экспонировать под негативом и промывать для удаления желатин с неэкспонированных участков или покрывать асфальтовым р-ром и погружать в разб. водн. аммиак. Для впитывания краски в I слои в процессе печати должны быть тесно связаны один с другим. Против скручивания и деформирования основы в бумагу при изготовлении вводят меламино- или мочевиноформальдегидную смолу или же бумагу покрывают водонепроницаемым лаком — р-ром полистиреновой смолы или казеинформальдегидным р-ром. В одном или более слоях на бумаге применяют водн. р-р щел. или аммонийноалюминиевой соли I, могущий содержать до 20% других коллоидов, таких как альгинат натрия, щел. р-р казеина или пектина. В качестве наполнителя применяют колл. глинозем, а в качестве пластификатора — глицерин. Нерастворимость достигается обработкой солями  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$  или  $\text{Cr}$ , глиоксалем, р-ром сильной к-ты или  $\text{NH}_3$ -газом. После высушивания в качестве покрытия против скручивания применяют хромированный клей или яичный альбумин, после чего производят экспонирование и обработку. Указано также использование покрытий из казеинформальдегида, поливинилового спирта и соединений I.

Т. Ткаченко

**9735 П. Фотографическое изготовление печатных пластинок или цилиндров** (Photographic preparation of printing plates and cylinders) [Publication Corp.]. Англ. пат. 712164, 21.07.54

Патентуется способ снижения контраста ортохроматич. хлороформосеребряных слоев на отделяемой, напр. ацетилцеллюлозной подложке, применяемых при изготовлении защитных слоев печатных форм. Эмульсию экспонируют желтыми лучами через черно-белое изображение объекта и расположенный на расстоянии полуголового раstra или контактный пурпурный или оранжевый растр, для образования высококонтрастного скрытого изображения. При экспонировании слоя слабыми синими лучами через изображение того же объекта непрерывного тона при совмещении контуров образуется малоконтрастное скрытое изображение. Экспозиции можно проводить в любом порядке. После экспонирования изображение проявляют дубиним проявителем, слой переносят на соответствующий материал (пластинку или цилиндр) и отмыывают рельеф теплой водой. Поверхность материала подвергают травлению через сохранившиеся задушенные участки слоев. Приведен пример изготовления цветоделенных изображений и печатных форм.

С. Бонгард

См. также: Фотографич. эмульсии 7465. Фотогр. желатина 7633. Проявление 7634. Электрофотография 8675. История 7042. Н-я. работы на фирмах Кодак и Илфорд 7063

# ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

Редактор В. Н. Белов

9736. Последние достижения в области химии и технологии эфирных масел. Гантер (Recent developments in the field of essential oils. G u e n t h e r E r n e s t), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1956, 7, № 3, 290—328 (англ.)

Обзор. Библ. 185 назв. Н. Л. 9737. Масло из древесины *Brachylaena Hutchinsii* из Танганьики. Кумс, Излип, Маттьюс (Muhuhu oil and muhugwe wood (*Brachylaena Hutchinsii*) from Tanganyika. Coomes T. J., Islip H. T., Matthews W. S. A.), Colon. Plant and Animal Prod., 1954, 4, № 2, 137—144 (англ.)

Найдено, что в масле, полученном при перегонке с водяным паром опилок древесины *Brachylaena Hutchinsii* (проходящих через сито с отверстиями 1,6 мм), «общее кол-во спиртов» повышено по сравнению с изучавшимися ранее образцами, что связано с увеличением содержания ценовой для парфюмерной пром-сти фракции сесквитерпеновых спиртов. Выход масла от 1,54 до 1,61 %.

Н. Рудакова

9738. Эфирное масло из *Strobilanopsis linifolia* из Северной Родезии. Ковин, Маттьюс, Пикеринг (The volatile oil of *Strobilanopsis linifolia* from Northern Rhodesia. Coveney R. D., Matthews W. S. A., Pickering G. B.), Colon. Plant and Animal Prod., 1955, 5, № 2, 150—158 (англ.)

Изучено эфирное масло (М) из *Strobilanopsis linifolia*. М представляет собой прозрачную вязкую жидкость зеленовато-желтого цвета, со сладким тяжелым запахом,  $n_D^{20}$  1,5028;  $d_4^{15,5}$  0,9231;  $[\alpha]_D^{20}$  -22,12° кислотное число 0,7; эфирное число (ЭЧ) 6,3; ЭЧ после ацетилирования 25,9; содержание альдегидов (считая на  $C_{15}H_{22}O$ ) 0,4%. фенолы отсутствуют; М не растворяется в 10 объемах 95%-ного спирта при 15,5°. Хроматография. Исследование полученных при дистилляции фракций показало, что М содержит (в %) кариофиллен 34,0; копаен 2,6; неидентифицированных бициклич. сесквитерпенов (дигидрохлорид, т. пл. 84,5—85,0°) 3,3; окись кариофиллена 19,0; спирты (в том числе леодол) 5,0; неидентифицированные эфиры 1,5; карбонильные соединения 0,4, смолистый остаток ~34.

Н. Любошиц

9739. Масло листьев букко из Анголы. Бургер (Ein Buccublatteöl aus Angola. Burger Alfons M.), Riechstoffe und Aromen, 1956, 6, № 6, 167—168 (нем.)

Установлено, что масло листьев букко из Анголы, полученное перегонкой с паром, соответствует обычному продажному маслу листьев букко, но содержит большее кол-во эвкалиптола, что придает запаху масла другой оттенок. Выход масла 0,5 % на свежий материал,  $n_D^{20}$  1,4893;  $d_4^{20}$  0,9599; оптич. вращение в 100-мм. трубке -19,5°; кислотное число 2,8; эфирное число 28,0; содержание диосфенола 18,5%; эвкалиптола 23%; растворяется в 70%-ном спирте с выделением желтоватых хлопьев; запах камфарно-эвкалиптовый. При хранении масло становится плотней и выделяется парафин.

С. Корз

9740. Индийский бетель и его эфирное масло. Датт (The Indian «Pan» and its essential oil. Dutt S.), Indian Soap J., 1956, 21, № 12, 275—282 (англ.)

Изучено эфирное масло индийских разновидностей бетеля (Piper betle): Sanchi (M-1), Deshi (M-2) и ферментированного или отбеленного (Banarasi) (M-3). Масло, полученное из листьев перегонкой с паром, имеет (M-1, M-2 и M-3, соответственно): выход (%) 1,2; 2,6; 0,7;  $n_D$  1,5048; 1,5066; 1,5088;  $d$  0,9408;

0,9452; 1,0482;  $[\alpha]$   $D$  0°56'; 1°48'; 2°28'; число омыления 8,36; 7,84; 5,84; число омыления после ацетилирования 134,2; 128,4; 158,6; кислотное число 4,2; 4,6; 14,8; % фенолов 58,8; 41,6; 76,8; окраска с  $FeCl_3$  голубовато-зеленая, голубовато-зеленая, темно-зеленая; растворяются в 80%-ном спирте (M-3 со слабой опалесценцией). Найдено, что масло содержит (в %, M-1, M-2 и M-3, соответственно): карвакрол (т. кип. 111—112°/10 мм, фенилуретан, т. пл. 134—135°) 4,8; 2,2; 5,6; эвгенол (т. кип. 118°/10 мм, бензоат, т. пл. 69°) 42,5; 26,8; 38,5; хавикол (т-ра кип. 126—128°/10 мм, анол (изомер), т. пл. 92°) 7,2; 8,2; 16,7; хавибетол (т. кип. 130—132°/10 мм,  $n$ -нитробензиловый эфир, т. пл. 62°) 2,7, 4,6; 6,2; аллилкатехин (т. кип. 140—141°/10 мм, протокатеховая к-та, т. пл. 190°) 1,2; 0; 9,6;  $n$ -цимен (т. кип. 65°/10 мм, бромпроизводное, т. пл. 234°) 1,2; 1,2; 2,5; цинеол (т. кип. 68°/10 мм, резорциновое производное, т. пл. 80°) 4,8; 3,6; 2,4; астрагал (т. кип. 95—97°/10 мм, дибромид, т. пл. 112°) 7,6; 14,6; 0; метиловый эфир эвгенола (т. кип. 111°/10 мм, вератровая к-та, т. пл. 179°) 8,2; 15,8; 4,2; карнофиллен (т. кип. 114°/10 мм карнофиленовая к-та, т. пл. 169°), 6,2; 9,8; 3,0; кадинен (т. кип. 118—120°/10 мм, дигидрохлорид, т. пл. 152°) 8,8; 6,7; 2,4; неидентифицированные сесквитерпены 4,5; 5,8; 6,8.

Н. Любошиц

9741. Бактерицидное действие эфирных масел. Фимбингер (Antibakterielln pusobeni silic. F i m b i n g e r J.), Prümyst. potrvavin, 1956, 7, № 1, 19—21 (чеш.; рез. русс., англ., нем.)

Приведены результаты исследования бактерицидного и фунгицидного действия ~70 эфирных масел (анисового, бергамотного, цитронеллового, кориандрового, эвкалиптового, гераниевого и др.).

Н. Любошиц

9742. Спектр комбинационного рассеяния света в эфирных маслах. Часть 3. Анализ побочных продуктов в синтезе камфоры. Катаока, Накано (精油類のラマン効果に関する研究. 第3報. 合成より脳副産物の分析. 片岡 剛一, 中野 操子), 日本農薬化学会誌, Нихон ногай какаку кайсэй, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1955, 29, № 4, 284—287 (япон.; рез. англ.)

Проведен анализ побочных продуктов и примесей, получающихся в синтезе камфоры из скипидара, при помощи спектров комб. расс., фракционированной перегонки и хим. анализом. Побочные продукты при изомеризации гинена: дипентен, терпенолен,  $\alpha$ -терпинен и  $n$ -цимен. Низкокипящие фракции продуктов ацетилирования скипидара содержат в основном  $n$ -цимен, примеси к изоборнилацетату —  $n$ -цимен и  $\gamma$ -терпинен. Установлено, что дипентен и терпенолен, содержащиеся в качестве примесей к камфеновой фракции, изомеризуются в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -терпинен и гревращаются в  $n$ -цимен в процессе ацетилирования. Часть 2 см. РЖХим, 1956, 48589.

Н. Любошиц

9743. Стеклоплатные лабораторные приборы для эфиромасличной промышленности. Джукс (Laboratory glass apparatus for the essential oil industry. J u k e s R o g e r N.), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1955, 46, № 3, 98—102 (англ.)

Предлагаются стеклоплатные лабор. приборы, изготовленные в промышленных масштабах. Эти приборы состоят из взаимозаменяемых деталей на шлифах разных размеров и калибров из боросиликатного стекла. Для произ-ва свыше 12 обычных по технике операций имеется набор, состоящий из 19 ч., и более обширный набор из 93 ч. Последний набор обеспечивает почти всем оборудованием, требующимся по крайней мере двум химикам в органич. препаративной лаборатории.

А. Баскакова

9744. Сущность и значение аромата в природе и культуре. Шмидт (Wesen und Zweck der Parfüms.

in Natur und Kultur. Schmidt Hans Walter), Seifen Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 7, 165—166 (нем.)

Описание возникновения и развития парфюмерии. С. Корэ

9745. «Свежий» запах. Хиль-Монтеро (El perfume «Fresco». Gil Montero J.), Ion, 1955, 15, № 167, 315—318 (исп.)

Психологические основы ощущения запаха. Попытки классифицировать 40 000 хим. соединений, обладающих специфич. запахом. Описание натуральных душистых в-в и их заменителей, обладающих «свежим запахом». В. Машкин

9746. Душистые вещества в туалетных мылах. Сффра (Verfahren der Riechstoffester in Feinseifen. Sffiras J.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 16, 472—474 (нем.; рез. англ., франц. исп.)

Показано, что большинство сложных эфиров, применяемых в качестве отдушки в туалетных мылах, достаточно устойчиво к омылению, вызываемому щелочью и к-тами, имеющимися в мылах. Н. Кологривова

9747. Цетиловый спирт: источники и применение. Франкел (Cetyl alcohol: origins and uses. Frankel Arnold J.), Drug and Cosm. Ind. 1955, 77, № 6, 768—769, 856 (англ.)

Обзор. Библ. 14 наз.

Г. М.

9748. Влияние веществ пчелиного воска, содержащих гидроксильные группы, на качество эмульсии. Пиктола (Effect upon emulsions of the hydroxy compounds in beeswax. Pickthall J.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1955, 6, № 4, 263—275; Manufact. Chemist, 1956, 27, № 2, 56—61 (англ.)

Для выяснения влияния указанных в-в на эмульгирующие свойства пчелиного воска (В) изучены свойства обычного пчелиного воска и воска (АВ), в котором гидроксильные группы подвергались ацетилированию. Ацетилирование: к 300 г расплавленного В медленно добавляют при перемешивании 200 мл уксусного ангидрида. Смесь нагревают в течение 1 часа при  $\leq 139^\circ$ , затем охлаждают и добавляют 300 мл кипящей воды и снова перемешивают в течение 10 мин. После отстаивания сливают воду, слой, а оставшуюся массу 6 раз промывают горячей водой. После последней промывки (вода должна быть нейтральна — индикатор фенолфталеин) воду аккуратно сливают, остатки воды удаляют под вакуумом. АВ имеет т-ру плавления несколько ниже В, кислотное число меньше, число омыления выше. При введении АВ в крем вместо В, свойства крема изменяются. Крем, содержащий В, более глянцевый и имеет более тонкие частицы. При хранении в банках с закрывающейся крышкой он остается глянцевитым, не теряет воду, не сжимается и сохраняет первоначальный характер эмульсии. Крем, содержащий АВ, имеет более крупные частицы и менее устойчив при хранении. Эмульсии типа «вода в масле», основанные на В и известковой воде, не изменяют своих свойств при замене В на АВ. Добавка к крему, содержащему АВ, в-в с гидроксильными группами (цетилового спирта, продукта конденсации цетилового спирта с окисью этилена) улучшает качество крема — размеры частиц становятся меньше, устойчивость эмульсии повышается. Отсюда сделан вывод, что гидроксильные в-ва оказывают большое влияние на эмульгирующие свойства В. При анализе В следует определять ацетильное число.

И. Вольфензон

9749. Масляные кремы. Калиш (Oily creams. Kalish Joseph), Drug and Cosm. Ind., 1955, 77, № 4, 472, 473, 544, 550 (англ.)

Обзор. Библ. 7 назв.

Г. М.

9750. Эмульгированные лосьоны [Свойства и состав]. Калиш (Emulsified lotions. Kalish

Joseph), Drug and Cosm. Ind., 1955, 77, № 1, 36, 37, 114, 117—119 (англ.)

9751. Очищающие лосьоны. Хилфер (Cleansing lotions. Hilfer Harry), Drug and Cosm. Ind., 77, № 6, 764—765, 838, 842 (англ.)

9752. Средства для ухода за лицом. Шварц (Die Gesichtspflege. Schwarz Hans), Riechstoffe und Aromen, 1956, 6, № 6, 171—173 (нем.)

Рекомендуются различные туалетные воды, кремы и пудра. Н. Кологривова

9753. Маски для лица. Яновитц (Gesichtsmasken. Janowitz Herbert C.), Parfum. und Kosmetik, 1956, 37, № 5, 239—240, 242 (нем.; рез. англ., франц.)

Приводятся рецепты пудровых, кремообразных, восковых и так называемых «резиновых» масок для лица с нормальной, сухой и жирной кожей. А. Войцеховская

9754. Средства для ухода за кожей головы и волосами. Бёсс (Kopf- und Haarpflegemittel. Böss Julius), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, 80, № 18, 479; № 19, 500; № 20, 529; № 21, 561; № 22, 595; № 23, 621; № 24, 649; № 25, 673; № 26, 705 (нем.)

Обзор патентов по методам и препаратам для перманентной завивки волос. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 63044

А. Борисенко

9755. Холодная завивка. Хилфер (Wave sets. Hilfer Harry), Drug and Cosm. Ind., 1955, 77, № 3, 322, 323, 423, 424 (англ.)

Препараты для укладки волос.

Г. М.

9756. Лаки для ногтей. Кейтлер (Nail polishes. Keithler William R.), Drug and Cosm. Ind., 1955, 77, № 3, 328, 329, 409—411 (англ.)

Состав и способы приготовления лака для ногтей.

Г. М.

9757. Некоторые опыты и замечания к проблеме имеющихся в продаже средств для защиты от света.

Шульце (Einige Versuche und Bemerkungen zum Problem der handelsüblichen Lichtschutzmittel. Schulze Rudolf), Parfum. und Kosmetik, 1956, 37, № 6, 310—315 (нем.)

Рассматривается действие УФ-лучей на кожу и рекомендуются защитные кремы. Библ. 27 назв.

Н. Кологривова

9758. Эфиры бергаптола. Родигьеро, Канарале (Eteri del bergaptole. Rodighiero G., Canarale G.), Farmaco. Ed. scient., 1955, 10, № 10, 760—765 (итал.; рез. англ.)

Для исследования фотодинамич. действия синтезированы эфиры бергаптола (I) — этиловый (II), *n*-пропиловый (III), изопропиловый (IV), *n*-бутиловый (V) и изоамиловый (VI) с т-рой плавления соответственно 142, 115—116, 122, 117 и 114—115 °. Эфиры II, III и V получены из I и диазоэтана, диазопропана и диазобутана в эфирном р-ре; IV и VI — из I и соответствующих алкилгалогенидов в абс. ацетоне в присутствии  $K_2CO_3$ . Для определения фотодинамич. действия спирт. р-р каждого в-ва наносили на кожу ( $25 \text{ } \mu\text{cm}^2$ ) и по испарению р-рителя облучали кожу солнечным или УФ-светом и определяли интенсивность покраснения. Для сравнения были использованы еще I, псорален (VII), бергаптен (VIII-метиловый эфир I); и оксипейсидин (IX-3-метил-2,3-эпоксибутиловый эфир I). Фотоактивность на солнечном свете убывала в ряду VIII>IX, IV>III, V, VI, IX. I был неактивен. Сравнительная фотоактивность в УФ-свете была: VII—100, VIII—27,5, II—24, IV—17,1, IX — сомнительная активность. I, III, V и VI были неактивны. Г. Вигдорович

См. также: Азулены 7979, 7980. Получение коричневых альдегидов 7989. Влияние заместителей на циклизацию терпенов 8170. Получение трианетола 8346



КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ.  
РЕЗИНА

Редактор Д. М. Сандомирский

9759. Задачи и цели исследования в области каучука (направление исследований в Институте каучука при Высшем техническом училище в Ганновере). Шеле (Aufgaben und Ziele einer Kautschukforschung (Die Ausrichtung der Forschungen im Kautschukinstitut an der Technischen Hochschule Hannover). Scheele Walter, Kautschuk und Gummi, 1956, 9, № 5, 105—109, 114 (нем.)

Автор предлагает для исследования две проблемы: изучение процессов деструкции и структурирования высокоэластичных натуральных и синтетич. полимеров и поликонденсатов и выяснение связи между хим. строением, формой молекул и структурой молекулярной сетки высокоэластичных органич. продуктов и их физ.-мех. свойствами. Для осуществления этих исследований предлагается организовать хим., физ.-хим., физ., физ.-мех. и технич. лаборатории.

9760. Опыт систематики эластомеров. Гофман (Versuch einer Systematik der Elaste. Hofmann G.), Plaste und Kautschuk, 1956, 3, № 4, 73—75 (нем.)

Предлагается принцип классификации эластомеров, в основу которого положена их способность вулканизоваться с S. Образованные таким образом два класса («вулканизирующихся» и «не вулканизирующихся с S» эластомеров) делятся на группы в зависимости от хим. строения главной молекулярной цепи (эластомеры с цепью —C—C—, —C—N—, —C—S— и т. д.). Приведена примерная схема классификации.

9761. Контроль содержания загрязнений в натуральном каучуке. Хейниш (Survey of dirt content of natural rubber. Heinisch K. F.), India Rubber World, 1953, 127, № 4, 503—504; India Rubber J., 1953, 124, № 11, 8—11, 18—19 (англ.)

9762. Гидрированные синтетические эластомеры. Джонс, Моберли, Рейнольдс (Hydrogenated synthetic elastomers. Jones R. Vernon, Moberly C. Wayne, Reynolds W. B.), Industr. and Engng Chem., 1953, 45, № 5, 1117—1122 (англ.)

9763. Полимер-модифицированный натуральный каучук. Мерретт, Вуд (Polymer-modified natural rubber. Merrett F. M., Wood R. J.), Trans. and Proc. Instn Rubber Ind., 1956, 32/3, № 1, P27—P42 (англ.)

Обзорный доклад, посвященный синтезу графт-полимеров полимеризацией метилметакрилата или стирола в натуральном латексе, выделению и свойствам полученных полимеров. Литературные материалы дополнены некоторыми неопубликованными данными, главным образом по свойствам каучука, модифицированного прививкой 23% метилметакрилата (M-G<sub>23</sub>) и соответствующего латекса, полученных на опытной установке. Применение инициаторов перекисного типа приводит к получению графт-полимера с относительно короткими боковыми цепями (с мол. в. ~5000). Пленки и губчатые резины из модифицированного латекса обладают повышенной прочностью. Полимеры легко обрабатываются. Вулканизаты M-G<sub>23</sub> отличаются высоким сопротивлением разрыву, относительным удлинением, твердостью и модулем 100%, а также низким теплообразованием и гистерезисными потерями при мягких условиях деформации, но пониженным (по сравнению с сажевыми вулканизатами НК) модулем 300%. Прививка стирола дает полимеры с меньшей твердостью. Модифицированный НК термопластифицируется при т-рах >70° и твердеет при более низких т-рах. Охлажд. после

деформации при т-ре >100° он, подобно термопластикам, сохраняет свою форму, но при повторном нагревании возвращается в исходное состояние. Сопротивление раздиру падает с повышением т-ры. Исследования графт-полимеры представляют интерес главным образом для изготовления формованных и шприцованных изделий.

А. Лебедев  
9764. Покртия на основе «аллопрена». Паркер («Alloprene»-Anstriche. Parker H. E.), Chem. Rundschau, 1956, 9, № 3, 44, 49 (нем.)

Описание «аллопрена» — хлоркаучука произ-ва фирмы Imperial Chemical Industries — и способов его применения в качестве основы для коррозионноустойчивых и огнестойких лаков и красок. Приведен ряд рецептов.

А. Лебедев  
9765. Влияние сажи на окисление натурального каучука. Америкен (Influence of carbon black on the oxidation of natural rubber. Amerongen G. J., van), Industr. and Engng Chem., 1953, 45, № 2, 377—379 (англ.)

9766. Исследование устойчивости резины из натурального каучука. Татабаяси, Эндо (受賞優秀報文要旨.天然ゴムの安定性に関する研究.第1報~第5報.建林賢司,遠藤照雄),日本ゴム協会誌,Нихон гому кэйкайси, J. Soc. Rubber Ind. Japan, 1955, 28, № 6, 352—353 (япон.)

Реферат работ авторов по исследованию окисления НК и изменения при этом сетчатой структуры вулканизата. Старение вулканизатов вызывается разрушением молекулярных цепей каучука, а не серных мостиков.

Цой Чан Дю  
9767. Деструкция высокоэластичных полимеров. Сообщение I. Деструкция вулканизатов натурального каучука под действием кислорода при различных растяжениях и температурах. Шиллер (Über den Abbau hochelastischer Polymerisate. I. Mitteilung. Der Abbau von Vulkanisaten des Naturkautschuks unter der Einwirkung von Sauerstoff bei verschiedenen Dehnungsgraden und Temperaturen. Scheele Walter, Hillmer Karl-Heinz), Kautschuk und Gummi, 1956, 9, № 4, WT82—WT89 (нем.)

Описаны усовершенствованный прибор и уточненная методика измерения скорости релаксации напряжения (РН) резин при постоянном растяжении в процессе окислительного теплового старения (ТС). Исследовалась кинетика РН вулканизатов НК при 30—90° и растяжениях 50—250% в технич. N<sub>2</sub> (содержащем 0,1% O<sub>2</sub>) и O<sub>2</sub>. После предварительного ТС при 90° в течение 5—6 дней в N<sub>2</sub>, РН в O<sub>2</sub> при постоянных т-ре и растяжении протекает как р-ция нулевого порядка. Скорость РН практически не зависит от растяжения, но зависит от конц-ии O<sub>2</sub>. Энергия активации р-ции 29 ккал. Основные закономерности согласуются с данными Тобольского. Совпадение величин энергии активации при различных условиях эксперимента указывает, что во всех случаях имеет место р-ция деструкции каучука под действием O<sub>2</sub>. Разработанная методика рекомендуется для производственного контроля качества резины (их склонности к старению).

А. Лебедев  
9768. Отгонка мономеров из синтетических латексов. Фролов А. Ф., Уч. зап. Ярославск. технол. ин-та 1956, 1, 137—147

Получены эксперим. данные и на их основе построены кривые (K) равновесия жидкость — пар для стирола (I) и α-метилстирола (II) в латексах (Л) типа СК-30 и СКМС-30. Для бутадиенстирольных Л (буна S-3, СКС-30, СКС-30А) получена одна общая K, касательная к которой в начале координат описывается ур-нием  $y = 13x$  (где  $y$  — конц-ия I в парах в g/g воды,  $x$  — конц-ия I в g/g полимера); для бутадиен-α-метилстирольного Л (СКМС-30), получена K, соответ-

ствующая касательная к которой описывается ур-нием  $y=4x$ . Характер К не зависит существенно от скорости подачи водяного пара. Число теоретич. тарелок в колоннах для отгонки мономеров из Л, оцененное на основании этих данных графич. методом, составляет для I ~3, для II ~5.

А. Лебедев  
9769.

**Физические свойства масляных каучуков.** Вейнсток, Стори, Суни (Physical properties of oil-enriched rubbers. Weinstock K. V., Storey E. B., Sweeley J. S.), Industr. and Engng Chem., 1953, 45, № 5, 1035—1043 (англ.)

9770. **Деструкция полимера в масляном GR-S.** Тафт, Дьюк, Снайдер, Фелдон, Лондри (Polymer breakdown in oil-extended GR-S masterbatches. Taft W. K., Duke June, Snyder A. D., Feldon M., Landrie R. W.), Industr. and Engng Chem. 1953, 45, № 5, 1043—1053 (англ.)

9771. **Сополимеры бутадиена с акриловой кислотой.** Марвел, Потс, Экономи, Скотт, Тафт, Лабб (Butadiene-acrylic acid copolymers. Marvel C. S., Potts Richard, Economy James, Scott G. P., Taft W. K., Labbe B. G.), Industr. and Engng Chem. 1955, 47, № 10, 2221—2223 (англ.)

С применением тритона X-301 (Na-соли сульфированного алкиларилполиэфира) в качестве эмульгатора, динитрила азобисмасляной к-ты в качестве инициатора и *n*-децилмеркаптана в качестве регулятора получен ряд эмульсионных сополимеров бутадиена с повышенными кол-вами акриловой к-ты (до 50 вес. %). Сополимеры не растворимы в бзл., но растворяются (кроме образца с максим. содержанием акриловой к-ты) в смеси 10 об. % диоксана с 90 об. % хлф. Испытания 2 образцов полимеров и их серных вулканизатов показали их высокую (по сравнению с GR-S) бензомаслостойкость, хорошие эластич. свойства при низких т-рах, но повышенную способность к кристаллизации; резины из этих каучуков обладают высоким модулем, повышенным сопротивлением разрыву и пониженным относительным удлинением.

А. Лебедев

9772. **Сополимеры пиридиновых аналогов халкона с бутадиеном.** Марвел, Колман, Скотт, Тафт, Лабб (Copolymers of pyridine analogs of chalcone with butadiene. Marvel C. S., Coleman L. E., Jr., Scott George P., Taft W. K., Labbe B. G.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 2, 214—218 (англ.)

Проведены опыты сополимеризации с бутадиеном (Б), 2-пиридадь-ацетофенона (I), 3-пиридадь-ацетофенона (II), 4-пиридадь-ацетофенона (III), 2-пиридадь-*n*-аминоацетофенона (IV), 2-пиридадь-*n*-хлорацетофенона (V), 2-циннамилпиридина (VI), 2-метил-5-циннамилпиридина (VII), 4-циннамилпиридина (VIII), 2-пиридадь-2'-ацетилпиридина (IX), димера 2-пиридинальдегида (X), а также 2-, 3- и 4-β-(пиридил)-акриловых к-т (XI, XII, и XIII). Полимеризация (II) проводилась в эмульсии по обычному рецепту для GR-S или с заменой персульфата К динитрилом азобисмасляной к-ты (XIV); в отдельных случаях применялась II в р-ре диметилформамида; для II, XI, XII и XIII использовался «кислый» реперт с применением XIV и сульфированных предельных углеводородов. IV не дает сополимеров с Б и замедляет его II; X действует при применении обычной рецептуры, как ингибитор II Б. I II и III быстро входят в растущую полимерную цепь, чередуясь с бутадиеновыми звеньями; VII и VIII сополимеризуются с Б с меньшей скоростью. Из полученных и подвергнутых первичным испытаниям каучуков сополимер VII с Б представляет некоторый практич. интерес в связи с низким теплообразованием приготовленной из него каркасной резины.

А. Лебедев

9773. **Идентификация каучуков с помощью ультрафиолетовых спектров поглощения.** Уэда, Кога (紫外吸収スペクトルに依るゴムの識別について. 植田賢一, 古賀謙), 日本ゴム協会誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., Japan, 1956, 29, № 2, 83—90 (япон.; рез. англ.)

Исследовали УФ-спектры газа и жидкости, полученных при сухой перегонке НК, полихлоропрена, бутадиенстирольного, изобутиленизопренового, бутадиен-акрилатного сополимеров и их вулканизатов, а также вулканизатов из смесей НК и GR-S и НК и неопрена. По характеристич. спектрам возможно различить сырой каучук и вулканизат, но невозможно идентифицировать каучук в исследованных системах. В случае вулканизатов из смесей каучуков по спектрам можно грубо оценить соотношение последних. В случае смеси GR-S и НК эта оценка сложнее, чем в смеси НК и неопрена, так как спектры продуктов сухой перегонки GR-S имеют менее отчетливые характеристики, чем неопрена.

В. Шершнев

9774. **Резина в машиностроении.** Дикс (Rubber and the engineer. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>n</sub> — an amazing material. Dix R. Ollin), Purdue Engr, 1955, 51, № 3, 22—23, 40 (англ.)

Кратко описаны процессы получения НК, вулканизации, свойства резины и ее применение для амортизаторов вибрации и ударов, различных прокладок, манжет, муфт и т. д., а также в качестве материала для защитных покрытий.

Ю. Дубинкер

9775. **Пластикация синтетических каучуков.** Сэдзэ, Оути (合成ゴムの素練りについて. 庄司重敏, 大内重男), 日本ゴム協会誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., Japan, 1954, 27, № 5, 330—338 (япон.)

Обзор. Библ. 33 назв.

Цой Чан Дю

9776. **Исследование способов пластикации каучуков в заводских условиях при низких и высоких температурах.** Томинага, Ито (現場作業に於ける素練の研究. 低溫素練と高温素練に就て. 宮永恒吉, 伊東正弘), 日本ゴム協会誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., Japan, 1954, 27, № 2, 77—86 (япон.)

Пластикацию вели при 50±5° и 110° на вальцах и в закрытом смесителе (14—25 мин.). Пластикация каучука при высокой т-ре проводится более эффективно, но ее труднее регулировать, так как пластичность каучука сильно зависит от т-ры и времени обработки. Каучук, пластицированный при высокой т-ре, имеет следующие отличия от каучука, пластицированного при низкой т-ре: при хранении пластичность падает быстрее, выше ацетоновый экстракт (после вулканизации эти отличия исчезают), смеси более склонны к преждевременной вулканизации, модуль вулканизата больше, относительное удлинение меньше, твердость и теплоустойчивость практически одинаковы.

Цой Чан Дю

9777. **Исследование резиновых смесей с активированным углекислым кальцием.** I. Основные рецепты резиновой смеси из натурального каучука. Хасагава, Фурусав (活性化炭酸カルシウムのゴム配合に関する研究. 第1報. 天然ゴムに対する基本配合 (その1). 長谷川博, 古澤米正), 日本ゴム協会誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., Japan, 1954, 27, № 5, 229—309, 357 (япон.; рез. англ.)

Исследовались различные марки активированного углекислого кальция (I): Хакуэнка CC, DD, U и Калмос А. I в виде высокодисперсного порошка (~0,04 μ) при дозировках 75—150% дает резины с высоким относительным удлинением, сопротивлением разрыву и истиранию и малым остаточным удлинением и теплообразованием. Калмос А дает более высокие значения модуля и твердости, чем Хакуэнка AC и DD. Хакуэнка U ускоряет вулканизацию и дает резины с более вы-

соким модулем, твердостью и эластичностью, чем другие. Цой Чан Дю 9778. Масла для наполнения не изменяющих цвета резины. Провост, Борг, Пейдж, Уайт, Хауленд (Extender oils for noncoloring rubber. Provost R. L., Borg E. L., Paige J. L., White W. W., Howland L. H.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 3, part 1, 455—457 (англ.).

Нафтеновые масла вызывают изменение цвета белых и светлоокрашенных вулканизатов GR-S на свету. Проводили опыты по отысканию компонентов масел, вызывающих изменение цвета, и отыскание доступных, недорогих масел для тех резин, где важно сохранение цвета. В латекс GR-S вводили эмульсии различных масел в кол-ве 37,5 вес. ч. масла на 100 вес. ч. GR-S. Смесь стабилизировали противостарителем, представляющим собой алкилированный арлфосфат (1,25 вес. % на каучук), и коагулировали солями  $H_2SO_4$ . Полученную влажную крошку сушили в токе воздуха при 77°. Наилучшее сопротивление изменению цвета сообщают дорогие «белые» (парафиновые) масла. Из нафтеновых масел с высоким содержанием ароматики химически удалялись асфальтены и N-содержащие основания. Тенденция к изменению цвета резин при этом уменьшалась, причем масла с ароматикой вызывают большее потемнение, чем нафтеновые. Очищ. и менее вязкие масла придают резинам хорошую стойкость к изменению цвета. Рекомендуются очищ. р-рителем смазочные масла с содержанием ароматики < 30—40%.

В. Шершнев

9779. Наполнение GR-S калифорнийским асфальтом. Айли, Брус, Стали (Extension of GR-S polymers with a California asphalt. Isley R. E., Bruce F. G., Stahly E. E.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 3, part 1, 458—464 (англ.).

Масла калифорнийской нефти (эксоил различных марок) содержат большое кол-во асфальтенов (I), усиливающих НК и GR-S. При этом значительно снижается миграция масла в шины из масляных каучуков. I абсорбируют нефтяные масла, позволяя использовать большее кол-во наполняющего масла. Диаметр агрегатов I в среднем 90 мк. Масла, содержащие I, способствуют улучшению рабочих свойств резиновых смесей, повышают сопротивление разрыву и многократному изгибу, относительно удлинение и сохраняют удовлетворительные значения теплообразования. Исследовали полибутадиен, обычные и жесткие полимеры GR-S с различным содержанием стирола. Протекторные смеси из жестких GR-S с большим содержанием стирола обладали лучшими свойствами при уменьшенных дозировках сажи. Резины из полибутадиена сохраняют эластич. свойства до —70°. Представляет интерес использование комбинации асфальтов с производными канифоли. Оптимальное кол-во 15—15%. Эмульсию масел добавляли к латексу или маслу вводили в смеситель после сажи. Приведены составы смесей и результаты испытаний вулканизатов. Масла, содержащие I, один или в комбинации с несодержащими I маслами, могут применяться для жестких GR-S с содержанием стирола до 40%. Увеличение сопротивления разрыву полибутадиенов и GR-S с низким содержанием стирола объясняется лучшим распределением сажи в результате улучшения технологич. свойств смесей.

В. Шершнев

9780. Исследование процесса вулканизации каучука методом меченых атомов. Блох Г. А., Хим. пром-сть. 1956, № 2, 78—89

Обзор. Библ. 46 назв. И. Т. 9781. Инфракрасные спектры каучука и резины. Блох Г. А., Мальнев А. Ф., Легкая пром-сть, 1956, № 4, 38—44

Исследовали структурные изменения каучуков в процессе серной и термич. вулканизации с целью выясне-

ния влияния  $O_2$ , S и ускорителей. Готовили 2%-ные бал. р-ры НК, Na-бутадиенового и бутадиеннитрильного каучука, содержащие и не содержащие противостарители (неозон), и ускорители (каптакс, тиурам, дифенилгуанидин). Пленки, приготовленные из этих р-ров, подвергали ступенчатому нагреванию 66—180 мин. в воздухе или  $N_2$  при нормальном давлении при 145°. Спектроскопию проводили при ~20°. Затем пленки 120 мин. вновь нагревали при 145° и снимали спектры. Вулканизацию резиновых смесей проводили в спец. пресс-формах 6 час. при 145°. Прогрев пленок или смесей очищ. от неозона СКН-26 и снятие спектров проводили одновременно, т. е. при т-ре нагревания, а затем после охлаждения вновь снимали спектры при ~20°. После 3-часового прогрева смесей из Na-бутадиенового каучука с S и противостарителем или без него в спектрах поглощения возникала интенсивная полоса, характерная для кислородсодержащих соединений. Это не наблюдалось при вулканизации и снятии спектров в атмосфере  $N_2$ . В смесях из бутадиеннитрильного каучука с S отсутствовала полоса, характерная для окислительных процессов. В образцах из НК при прессовой вулканизации, в отличие от воздушной, отсутствовали полосы поглощения для кислородсодержащих групп. Спектроскопия подтверждает активное влияние ускорителей на структурные изменения каучука при вулканизации.

В. Шершнев

9782. Соли первичных ароматических аминов как структурирующие агенты при вулканизации каучуков. Эпштейн В. Г., Голубева А. Г., Уч. зап. Ярославск. технол. ин-та, 1956, I, 175—186. Однозамещенные соли фталевой к-ты и первичных ароматич. аминов (бензидина (I), л-анилидина (II), α- и β-нафтиламинов (III) и м-фенилендиамин (IV)) обладают дополнительным структурирующим действием при вулканизации сажевых смесей из СК-30А и НК. В смесях из СК-30А эффективность структурирующего действия солей по простоте модуля в зависимости от амина убывает в ряду: IV—I—II—III. Сопротивление разрыву в присутствии соли II повышается на 30—40 кг/см<sup>2</sup>, в присутствии соли III — не меняется. В сажевых смесях из НК сопротивление разрыву и раздиру в присутствии солей I и II увеличивается, в неонаполненных смесях — не меняется, но увеличивается плато вулканизации. Соли аминов не влияют на свойства вулканизатов из СКБ, что объясняется маскирующим влиянием щелочи. В смесях из НК и СК-30А соли аминов, в отличие от свободных аминов, не увеличивают склонность к преждевременной вулканизации. Структурирующее действие солей объясняется тем, что они направляют р-цию окисления при вулканизации на структурирование.

И. Турский

9783. Влияние аминов высших жирных углеводородов на процесс вулканизации. Сёдаи, Оути (高級脂肪族アミン類の加硫に及ぼす影響について・庄司重敏, 大内重男), 日本ゴム協会誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1955, 28, № 4, 205—215 (япон.; рез. англ.)

Исследовалось влияние на процесс вулканизации НК лаурилина (додециламина), стеарилина (октадециламина), лауриламидата, стеариламидата и стеарилтриметиламинхлорида. Эти в-ва как в отдельности, так и в смеси с другими ингредиентами ускоряют процесс вулканизации и дают резины с повышенными значениями прочности, но с ускоренным старением. В резиновых смесях наблюдается раннее появление плато вулканизации и увеличивается опасность перевулканизации. Амины эффективно применяются в качестве диспергаторов в резиновых смесях и уменьшают прилипание резины к вулканизационной форме. Цой Чан Дю 9784. Ультраускорители, применяемые при непер-



ли (Ultra accelerators in CV vulcanization. Brooks L. A., Tronson J. L., Rowley A. C.), Rubber Age, 1956, 78, № 6, 889—896, 948 (англ.)

Доклад на 4-й конференции электрокабельной промышленности в Нью-Йорке 6—8 декабря 1955 г. При вулканизации кабельных смесей из GR-S при 121—203° с эквивалентными кол-вами тетраметилтиураммоносульфида (Унаде) (I) или диметилдитиокарбаматов Zn (метилцимат) (II), Bi (Бисмат) (III) или Pb (Ледат) (IV) скорость вулканизации и физ.-мех. свойства вулканизатов различны, т. е. ускорение осуществляется не по механизму превращения II, III, и IV в I. При вулканизации III и IV реагируют с ZnO с образованием незначительного кол-ва II, т. е. II и IV являются устойчивыми при т-ре вулканизации. По времени достижения оптимума II является наиболее эффективным ускорителем при 121—154°, III — при т-ре >177°. С повышением т-ры эффективность действия IV возрастает (при 203° IV обеспечивает такую же скорость вулканизации, как и II). Вулканизаты, полученные с различными ускорителями при 142°, обладают одинаковым сопротивлением тепловому старению, но при т-ре вулканизации 203° III и IV дают лучшие результаты. Комбинация III с альтаксом обеспечивает получение смесей с меньшей склонностью к преждевременной вулканизации. По комплексу свойств для непрерывной вулканизации лучшим ускорителем является III. При добавлении небольшого кол-ва IV к комбинации III с альтаксом сопротивление старению и склонность смесей к преждевременной вулканизации не меняются, но модули, сопротивление разрыву и относительное удлинение незначительно уменьшаются.

И. Турский  
9785. Старение и утомление резины, вулканизованных в присутствии различных ускорителей и противостарителей. Бегуновская Л. М., Жакова В. Г., Кармин Б. К., Эпштейн В. Г. В сб.: Старение и утомление каучуков и резины и повышение их стойкости. Л., Госхимиздат, 1955, 31—52

Фенил-β-нафтиламин (I) и 2,4-диаминодифениламин (II) задерживают окисление НК молекулярным O<sub>2</sub>. При низкотемпературной механ. пластикации НК I ускоряет деструкцию каучука, в результате чего прочность резины несколько уменьшается. II способствует структурированию, поэтому вулканизаты, содержащие его, имеют повышенные модули и прочность. II усиливает, а I ослабляет межмолекулярное взаимодействие, что приводит к большему, чем у резины с I, приращению значений модуля и динамич. релаксации при понижении т-ры испытания. II более эффективно предохраняет резины при термоокислительном старении, чем I, при этом в первом случае модули в процессе старения растут, а во втором уменьшаются. Увеличение неоднородности структуры вулканизатов при их старении характеризовалось коэфф. изменчивости сопротивления разрыву (у резины с II значительно ниже, чем у резины с I). Влияние I и II на утомление резины при режимах деформации, когда всем режимам сообщаются равные кол-ва энергии, практически одинаково. При утомлении ненаполненных вулканизатов из СКБ II активнее, чем I. Сопротивление старению резины из НК улучшается по мере увеличения дозровок ускорителей и уменьшения кол-ва S. Сопротивление старению зависит от продолжительности вулканизации. Перевулканизация смесей с каптаксом приводит к резкому снижению их стойкости, у резины с тиурамом и дифенилгуанидином этого не наблюдается. В присутствии ускорителей степень однородности молекулярной структуры вулканизатов повышается, что особенно важно в случае некристаллизующихся каучуков. Применение больших дозровок ускорителей в этом случае особенно эффективно. Усталостная прочность (УП) вулканизатов также зависит от способности молекул к ориентации. Наибольшую УП имеют рези-

ны из НК с каптаксом, наименьшую — с тиурамом. УП находится в прямой зависимости от температуростойкости и сопротивления резины термоокислительному старению.

И. Ходжаева  
9786. О старении резины в атмосферных условиях. Зуев Ю. С., Кузьминский А. С., В сб.: Старение и утомление каучуков и резины и повышение их стойкости. Л., Госхимиздат, 1955, 157—184 См. также РЖХим 1955, 35967.

9787. Роль противостарителей в процессе термического старения каучуков. Кузьминский А. С., Ангерст Л. Г. В сб.: Старение и утомление каучуков и резины и повышение их стойкости. Л., Госхимиздат, 1955, 17—30

Изучались ингибирующее действие соединений класса вторичных аминов — фенил-β-нафтиламина (I) и его производных: α-метилфенил-β-нафтиламина и n-метилфенил-β-нафтиламина на окисление очнц. НК и Na-бутиленового каучука и зависимость между защитными свойствами противостарителя (II) и структурой его молекулы. Ответственным за р-цию ингибирования является атом N аминогруппы. Взаимодействие перекисного радикала с молекулой I происходит с разрывом N—H-связи. Замещение N аминогруппы приводит к почти полному подавлению ингибирующей способности II. Защитные свойства аминов зависят от подвижности N аминогруппы, которая может быть увеличена повышением эффекта сопряжения в молекуле, введением заместителей (OH, OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>) в пара-положение фенильного кольца. На этом основании предлагаются новые II: β, β-динафтиламин-β, β-динафтил-л-фенилендиамин и л-оксифенил-β-нафтиламин, превосходящие по своей эффективности I. Прочность N—H связи оценивается по скорости р-ции ароматич. аминов с α, α-дифенил-β-пикрилгидразом, способным легко оторвать H от амина. Защитные свойства II оцениваются по изменению равновесного высокоэластич. модуля вулканизатов при их окислении. Скорость изменения модуля тем меньше, чем большей подвижностью обладает N амина II. Радикалы, полученные при отрыве H от ароматич. амина, задерживают окисление полимера тем больше, чем более стабилен радикал. Радикалы аминов ингибируют процесс окисления более эффективно, чем соответствующие насыщ. молекулы, вследствие затраты энергии на разрыв N—H-связи в молекуле амина. Механизм действия II при окислении резины, по-видимому, таков же, как и при окислении каучуков. При старении резины в свободном состоянии при т-рах >100° роль II резко снижена. Так старение резины из СКБ, СКН-26, СКС-30 в этих условиях в присутствии и без I или других II протекает с одинаковой скоростью.

И. Ходжаева  
9788. Новый аппарат для вулканизации автомобильных шин. Кунисава (最新式の自動車用タイヤの加硫機. 國澤新太), Япон. Гом. Ассоциация. Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind. Japan, 1955, 28, № 5, 289—291 (япон.)

Краткое описание американского вулканизатора Баго-Матик, не требующего варочной камеры. Пой Чан-Ду

9789. Новый метод регенерации вулканизатов натурального каучука, не содержащих текстиля. Митрович (Jedna nova metoda regeneracije vulkanizata prirodnog kaučuka koji ne sadrži tekstil. Mitrović L. j u b i c a), Hemiska industrija, 1956, 11, № 1, 106—107 (сербо-хорв.)

Резиновые отходы с содержанием каучука ~70% размалывают на рифленых крекер-вальцах до частиц размером 2—5 мм. К порошку прибавляют разб. латекс. На 1 кг молотой резины берут 50 г 32%-ного латекса, разведенного 500 мл 5%-ного аммиака. Смесь обрабатывают в закрытом смесителе до полной гомогенизации. Прибавляют 500 мл 3%-ной уксусной к-ты и на центрифуге полностью удаляют воду. Массу нагревают на противнях в вулканизационном автоклаве

постепенно до 120° и затем 2 часа при 155°. Охлажденную массу вальцуют при 25—30°. В конце пластикации добавляют 10% машинного масла и 2% соснового дегтя. Регенерат эластичен, тверд, имеет гладкую поверхность, хорошие механич. свойства. Основное применение в произ-ве электропроводной резины. З. Лебедева 9790. Аналитическое определение некоторых компонентов эластомеров в водных экстрактах. Маркалн (Analytical determination of some elastomeric components in aqueous extracts. Marcali Kalmán), *Analyt. Chem.*, 1955, 27, № 10, 1586—1594 (англ.)

В бумаге, пропитанной эластомерами, определяли: Zn, *n*-трет-бутилкатахин (I), фенотазин (тиодифениламин) (II), смолу 731 SA (диспропорционированная каппа-фоль) (III), Na-соли конденсированной мононафтилсульфоновой к-ты (Lomar PW) (IV) и 2-антрахинонсульфонной к-ты (Silver Salt) (V). Бумагу экстрагировали шестью разными водн. р-рителями, имитирующими ряд пищевых продуктов. Zn, взаимодействуя с дитизоном (фенилазотиомуральной к-той фенилгидразида), дает красный дитизонат Zn (определялся колориметрически). Следы Cd дают завышенные результаты, Cu, Co и Ni не мешают. Определение I основано на образовании окрашенного соединения при сочетании I с диазотированным *n*-нитроанилином. Конц-ию полученного красного продукта измеряли спектрофотометром. Максимум абсорбции при 466 мμ. В случае присутствия ароматич. аминов или фенолов, способных давать с *n*-нитроанилином окрашенные соединения, должны быть предварительно изучены их спектральные характеристики. В этом случае I можно определять совместно с аминами. Для определения II его окисляют Вг<sub>2</sub> до красного 3,7-дигидроксифенатазобромида, определяемого спектрофотометрически. Для получения воспроизводимой окраски необходимо быстро добавлять Вг воду к исследуемому спиртовому р-ру и поддерживать т-ру 60—70°. Имеется два максимума абсорбции при 384 и 520 мμ. Характер р-рителя и присутствие I, III, IV и V не влияют на точность анализа. Определение III основано на образовании его окрашенного соединения со специально синтезированной азокраской: *m*-(*n*-диметиламинофенилазо)-бензилтриметиламмоний хлоридом с последующим колориметрированием или спектрофотометрированием полученного желтого продукта. Р-ция проводится в хлф., избыток краски удаляется водн. щелочью. Максимум абсорбции соединения смола — краска в хлф. при 430 мμ. IV и V можно определять одновременно с помощью УФ-спектрофотометра. Абсорбционный максимум IV при 228 мμ, V 256 мμ. I, II, III и ароматич. соединения следует удалить экстракцией образца хлф. или эфиром. Статистич. обработка результатов анализа показала отсутствие систематич. ошибок для всех предлагаемых методов. И. Ходжаева

9791. Стандартный натуральный каучук. Стилер, Рот (Standard natural rubber. Stiehler R. D., Roth F. L.), *Rubber Age*, 1955, 78, № 1, 77—80 (англ.)

Исследовалась возможность получения в закрытом смесителе однородной партии НК «желтого» ТС (I) (по технич. классификации) для проведения стандартных испытаний. Пробы от 16 кпн I, одновременного поступления, испытывали до и после смешения в течение 3 мин. при 176—187° и пропускания через гранулятор. Определяли время начала вулканизации *t*<sub>5</sub> (время в мин. при испытании в вискозиметре Муни, необходимое для того, чтобы вязкость прошла через минимум и увеличилась на 5 ед.), скорость вулканизации Δ*t* (время в мин., требующееся для увеличения вязкости от 5 до 35 ед. выше минимальной) и деформацию вулканизатов после приложения напряжения в 5 кг/см<sup>2</sup> в течение 1 мин. (Д). Обработка в закрытом смесителе дает более одно-

родную смесь. Изменчивость показателей *t*<sub>5</sub> и D после смешения составляет 1/3 изменчивости до смешения. Вследствие значительных колебаний свойств отдельных кпн предлагается смешивать каучук дважды, объединяя равные порции первых смесей при вторичном смешении. Хотя между показателями *t*<sub>5</sub>, Δ*t* и D имеется определенная корреляционная зависимость, для описания вулканизационных характеристик НК необходимо знание всех трех параметров. Значение *t*<sub>5</sub>, Δ*t* и D для I, полученного из другого источника, могут сильно отличаться от полученных в настоящей работе. И. Ходжаева

9792. Новый прибор для испытания пенящихся резин и пенопластов по немецкому стандарту DIN 7790. — (Ein neues Prüfgerät für Latex- und Kunststoffschaum nach DIN 7790.—), *Kunststoff-Rundschau*, 1956, 3, № 4, 149—150 (нем.)

Основными частями прибора для измерения жесткости являются подъемный столик для образца с мотором, стойка, рычажные весы с демпфером и микрометр, автоматически приводимый в действие при помощи электрич. контакта. Имеется также записывающее приспособление для снятия кривых нагрузка — сжатие. Предусмотрены три области нагрузок — до 10, 50 и 150 мкг; сжатие измеряется в пределах до 200 мм с точностью до 0,1 мм. А. Лебедев

9793 К. К технологии высокополимеров. Каучук и пластические массы. Шпет (Beiträge zur Technologie der Hochpolymeren. Gummi und Kunststoffe. Späth Wilhelm. Stuttgart A. W. Gentner, 1956, 280 S. ill., 27. 50 DM) (нем.) См. РЖХим. 1956, № 16, стр. 536.

9794 К. Технология резины. Том 3. Производство пневматических шин. Штепан (Cumárenská technoloieol. 3 díl. Výroba pneumatikých obrůel. Stěpan Miroslav), Praha, SNTL, 1956, 410 (3) s., il. 28. 50 Kčs (чеш.)

9795 Д. Исследование влияния технологических факторов процесса пропитки корда на прочность связей его с резинами. Васильева-Савиновская С. А., Автореф. дисс. канд. техн. и. Ин-т тонкой хим. технол., Н.-И., ин-т шин. пром-сти, М., 1956

9796 П. Способ обработки латекса. Тен-Брук (Procédé de traitement du latex. Ten Broeck T. L., Jr). Франц. пат. 1099203, 31.08.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, 32, № 11, 1057 (франц.)]

Для улучшения консервирования латекса и повышения его механич. устойчивости без введения вредных кол-в металлич. ионов сырой латекс обрабатывают сильным основанием (NaOH или KOH) в кол-ве, достаточном для поддержания pH 9—11,5. Затем латекс очищают от образовавшихся загрязнений центрифугированием или декантацией, после чего добавляют аммиак. П. Кофман

9797 П. Изготовление изделий из латекса (Fabrication de produits en caoutchouc) [Dunlop Rubber Co Ltd]. Франц. пат. 1067176, 14.06.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 30, 7103 (нем.)]

Для получения канальных изделий, пластин или пенящей резины смешивают каучуковый латекс с S, желатилирующим агентом, ускорителем, полученным из смеси водонерастворимых солей по крайней мере двух различных ди-N-замещ. дитиокарбаминных к-т, желатируют и вулканизуют. При мер (в вес. ч.): 14,25%-ной водн. дисперсии S, 14,4 25%-ной дисперсии ZnO и 200 60%-ного латекса смешивают 15 мин. с 4,8 25%-ной дисперсией ускорителя (напр., диэтилдитиокарбата Zn) с 9-кратным кол-вом дупетидидитиокарбата Zn); 94 ч. смеси разбавляют 100 ч. воды при 16°, приба-

вливают 4 ч. 10%-ной воды, суспензии кремнефтористого Na, перемешивают 0,5 мин., желатинируют в формах 90 мин. и вулканизуют при  $100^\circ < 1$  мин. М. Лурье

9798 П. Фильтр из губчатой массы на основе синтетического каучука для фильтрации газойля и нефтей. (Filtre constitué par une masse spongieuse en caoutchouc synthétique, en particulier pour la filtration du gas-oil et des naphthes) [F. I. L. T. (Forniture Industriale Lavorazioni Tecniche)]. Франц. пат. 1095942, 7.06.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, 32, № 11, 1059 (франц.)]

Губчатую массу с открытыми порами получают путем вспенивания синтетич. латекса, напр. неопрена или хайкара OR. Описаны способ произ-ва фильтрующего патрона с кажущейся плотностью  $\sim 0,32$ , а также способы его применения и определения результатов фильтрации. До кольматажа через патрон можно профильтровать 1000 л газойля, и после очистки он снова годен к употреблению. П. Кофман

9799 П. Концентрированный синтетический латекс. Пирсон (Concentrated synthetic rubber latex. Pierson Robert M.) [Wingfoot Corp.]. Канад. пат. 513438, 31.05.55

Для получения конц. синтетич. латексов смесь диеновых углеводородов (40—100%) с виниловыми соединениями (до 60%) полимеризуют в эмульсии в присутствии 0,1—1,5% (от веса мономеров) некарбоксильного эмульгатора до конверсии  $> 5\%$ , затем вводят эмульгатор в кол-ве, достаточном для поддержания устойчивости эмульсии, и продолжают полимеризацию до содержания сухого в-ва  $> 50\%$ . А. Лебедев

9800 П. Усовершенствование способа приготовления латекса с повышенным содержанием сухого вещества. Юрейнек, Сонненфелд (Perfectionnement aux procédés de préparation de latex à teneur élevée en matières solides. Ura-neck Carl A., Sonnenfeld Richard J.) [Phillips Petroleum Co.]. Франц. пат. 1062215, 21.04.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 26, 6155 (нем.)]

Небольшие кол-ва мономеров (диеновых, виниловых, акриловых соединений или их смесей) полимеризуют до 25—75% конверсии в присутствии всей водн. фазы и достаточного кол-ва инициатора, активатора и регулятора, напр. Fe-гидроперекисного комплекса, полиамин-гидроперекисной системы, диазотизоэфира [2(2',4'-диметилбензодиазомеркапто)-нафталин и др.] вместе с  $K_2Fe(CN)_6$ . Остальное кол-во мономеров вводят порциями или непрерывно. Пример (в вес. ч.): 35 бутадина и 15 стирола полимеризуют в присутствии 54 воды, 3 калийного мыла; 0,5 алкиларилсульфоната K (Даксад 12 K); 0,05 КОН; 0,27 высших трет-алифатич. меркаптанов; 0,025 гидроперекиси трет-бутилпропионбензола (I); 0,035  $K_4P_2O_7$ ; 0,028  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  и 0,5 KCl; через 4 часа добавляют 1,67 смеси из 13 воды, 0,23  $K_4P_2O_7$  и 0,182  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ; тоже через каждые последующие 4 часа, затем 0,162 I (в 8 приемов каждые 4 часа). По достижении 50% конверсии добавляют 35 бутадина и 15 стирола со скоростью 2,75 в час. Т-ра полимеризации — вначале  $5^\circ$ , через 25 час.  $10^\circ$ . По достижении 87,7% конверсии вводят K мыло, отгоняют мономеры и концентрируют до 58,3% содержания сухого в-ва. А. Лебедев

9801 П. Способ получения каучукоподобных бутадинакрилонитрильных сополимеров, содержащих 40—80% геля, не растворимого в метилэтилкетоне. Ромейн, Мак-Клири (Sätt för framställning av en gummiartad butadienakrylnitrilsampolymer med 40—80% metyletylketon-olösligt gel. Romeyn H., Jr., McCleary C. D.) [United States Rubber Co.]. Швед. пат. 148776, 8.02.55

Смесь бутадина и акрилонитрила полимеризуют в виде водн. эмульсии в присутствии 0,7—1,5 вес.% (счи-

тая на мономеры) структурирующих в-в (напр., дивинилбензола). Дивинилбензол прибавляют после 10—35%-ной конверсии. После этого полимеризацию продолжают до конверсии 50—80%. Сополимеры выдерживают вальцевание при  $182^\circ$  в течение нескольких минут. Гель имеет коэфф. набухания в метилэтилкетоне 8—35 и вязкость по Муни (при  $100^\circ$ ) 40—80.

Б. Фабричный 9802 П. Способ полимеризации и получаемый продукт. Мак-Кракен, Эрнст (Procédé de polymérisation et produit obtenu. McCracken Edward A., Ernst John L.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1087572, 25.02.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, 32, № 11, 1059 (франц.)]

Описан непрерывный процесс сополимеризации изобутилена с небольшим кол-вом изопрена в р-ре при низкой т-ре, в присутствии катализаторов Фриделя—Крафца. Сополимеризация характеризуется введением дополнительной загрузки мономеров, что вызывает разделение на две фракции: с малой плотностью, содержащей небольшое кол-во полимера в растворенном состоянии, и с большей плотностью и более высокой конц-ей полимера (последний находится в виде колл. суспензии). Получаемый продукт содержит  $< 1\%$  фракции со средним мол. весом  $< 25000$ . П. Кофман

9803 П. Получение каучукоподобных сополимеров. Шуц (Production of polymers having rubbery characteristics. Schutze Henry G.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 513184, 24.05.55

Реакцию образования вулканизирующих сополимеров третичных моноолефинов (изобутилен) и диолефинов, содержащих в молекуле 4—7 атомов C (изопрен), ведут при т-рах от  $-45, 5^\circ$  до  $-115, 0^\circ$  в присутствии катализатора, представляющего собой р-р  $AlCl_3$  в алкилгалогениде ( $CH_3Cl$ ), содержащий  $\leq 2$  вес.% металлч. Al, и промотора р-ции. Смесь изобутилена (20—30 вес.%), изопрена (0,3—0,9 вес.%) и  $CH_3Cl$  (70—80 вес.%) охлаждают до указанной выше т-ры. Р-р катализатора готовят, растворяя  $AlCl_3$ , который содержит 0,1—2,0 вес.% металлч. Al в  $CH_3Cl$ , содержащем воду. Этот р-р охлаждают до той же т-ры и прибавляют к смеси мономеров в кол-ве, достаточном для того, чтобы вызвать полимеризацию. По окончании процесса готовый продукт отделяется от реакционной смеси.

Ю. Дубинкер 9804 П. Кремнийорганический каучук. Миура, Накамура (硅素ゴム材. 三浦倫義, 中牟田昌治 [株式会社日立製作所, Kabushiki Kaisha Hitachi Seisaku Co.]). Япон. пат. 988, 17.02.55

Применение 30—300% порошка металлч. Si в качестве наполнителя для кремнийорганич. каучука позволяет получать резины с повышенными значениями прочности, особенно маслостойкости и влагостойкости. Цой Чан Дун

9805 П. Устойчивые к хранению полиафиры, модифицированные изоцианатами. Сигер, Мэстин (Storable isocyanate-modified polyesters. Seeger Nelson V., Mastin Thomas G.) (The Good-year Tire & Rubber Co.). Пат. США 2725386, 29.11.55

Эластичный продукт (I) получают при р-ции по крайней мере одной двусосновой карбоновой к-ты и бифункциональных в-в; гликолей, аминоспиртов или диаминнов. Кол-во присутствующих содержащих N аминогрупп  $\leq 30\%$  от общего числа N-содержащих амино- и гидроксильных групп. Гидроксильное число 30—140, кислотное 0—12. I реагирует с диизоцианатом (1,00—1,20 молей на моль I) — производным гекса- или тетраметилэтилендиизоцианата. Полученный эластомер реагирует с таким кол-вом по крайней мере одного полиизоцианата, чтобы довести общее число эквивалентов NCO до 2,80—3,20 на моль I. В результате получается вулканизованная эластомерная композиция. В. Шершнев



9806 П. Усовершенствование ингредиентов для усиления резины. Стрейн (Perfectionnements relatifs à des pigments pour le renforcement du caoutchouc. Strain Franklin). [Columbia-Southern Chemical Corp.]. Франц. пат. 1090566, 31.03.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, 32, № 11, 1059—1060 (франц.)] Для получения кремнезема, придающего резине из НК и GR-S повышенное сопротивление истиранию, тонкоизмельченный гидратированный кремнезем заставляют взаимодействовать с 0,25—15 вес. % неопредельного галоидосилана. П. Кофман

9807 П. Агломерация (Agglomerating) [The Goodyear Tire & Rubber Co.]. Австрал. пат. 200333, 5.01.56 Для получения агломерированного ингредиента резиновых смесей водн. суспензию измельченного в порошок ускорителя вулканизации — тетраметилтиурамид- или моносульфид, диметил- или диэтилдитиокарбамата Zn — смешивают с натуральным или синтетич. латексом, содержащим ≤ 10 вес. % каучукового углеводорода, водорастворимый нелетучий стабилизатор и противокислитель. Латекс вводят в смесь в таком кол-ве, что содержание каучукового углеводорода составляет ≥ 4 вес. % от веса ускорителя. Смесь нагревают для коагуляции латекса; затем удаляют избыток воды и водорастворимого нелетучего стабилизатора; формируют агломераты смеси, сушат и собирают. М. Лурье

9808 П. Усовершенствование обработки каучука и аналогичных веществ. Уинклер (Perfectionnements au traitement du caoutchouc et des matières analogues. Winkler Herman) [Bendix Aviation Corp.]. Франц. пат. 1090141, 28.03.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, 32, № 11, 1059 (франц.)]

Вулканизацию НК или СК в инертной среде осуществляют циркуляцией сухого водяного пара при 177° под низким давл. (10 г/см<sup>2</sup>). Пар. получают электрич. нагреванием. П. Кофман

9809 П. Каучук, защищенный тиазил-тио-диоксibenзолом. Ньюби (Rubber preserved with thiazylthio dihydroxybenzenes. Newby Thomas H.) [Dominion Rubber Co. Ltd]. Канад. пат. 513267, 31.05.55

Для защиты каучука от разрушения O<sub>2</sub> в нем равномерно распределяют 0,05—5 ч. (на 100 ч. каучука) 2-[2-(4,5-диметил-R)-R']-R'; 2-[2-(4-метил-R)-R']-R'; 2-(2-бензо-R)-R' или 2-(2-R)-R', где R — тиазилтио-, а R' — 1,4-диоксibenзол. М. Лурье

9810 П. Вулканизационная формовочная машина для изготовления резиновых сапог. Мияти (ゴム長靴加硫成形機. 宮地清一) [廣島護謄工業株式會社, Hiroshima Gomu Kogyo Kabushiki Kaisha]. Япон. пат. 238, 21.01.55

Машина представляет собой 2-этажный гидравлич. пресс с плитами, обогреваемыми паром. К плитам прикреплены половины двух пресс-форм (ПФ) так, что на нижней плите находится нижняя половина одной ПФ, на нижней стороне средней плиты — верхняя половина этой же ПФ, на верхней стороне средней плиты — нижняя половина второй ПФ, а на верхней плите — ее верхняя половина. Собранные на сердечниках заготовки сапог вкладываются в нижние половины ПФ, находящиеся на средней и нижней плитах, после чего плунжер поднимается, закрывая сначала нижнюю, а затем верхнюю ПФ. Сапоги вулканизуются под давлением по заданному режиму. Ю. Дубинкер

9811 П. Склеивание волокнистого материала с каучуком (Bonding fibrous material to rubber) [Monsanto Chemicals Ltd]. Австрал. пат. 166051, 1.12.55

Склеивающим материалом служит конденсированная щелочью крезол-формальдегидная смола из крезолов или другой фенольной фракции, содержащей ≥ 35 вес. % м-крезола. М. Лурье

9812 П. Окрашенные стойкие прокладки для стекол в транспортных средствах (Garnitures colorées, inalterables principalement pour glaces vehicules) [Regie Nationale des Usines Renault]. Франц. пат. 1086095, 9.02.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, 32, № 11, 1062 (франц.)]

Сердечник прокладки из упругого и легко формируемого материала (НК) снаружи обкладывают тонким слоем в-ва, не подвергающегося растрескиванию при эксплуатации (полиизобутилена или сополимера изобутилена с изопреном). Наружный слой может быть прозрачным, окрашенным и просвечивающим или окрашенным и матовым. П. Кофман

9813 П. Усовершенствование пористых резиновых изделий, например типографских, и способ их изготовления. Роков, Мейер (Perfectionnements aux articles en caoutchouc poreux tels qu'organes d'impression et autres organes analogues, et procédé de fabrication de ces articles. Rockoff Joseph, Meyer Daniel A.) [The Dayton Rubber Co.]. Франц. пат. 1096294, 17.06.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1956, 33, № 2, 205 (франц.)]

Для изготовления каучуковой пористой массы с повышенной способностью удержания и передачи краски для типографских валов и досок, в порошкообразный каучук вводят порообразователь. Смесь помещают в форму и нагревают. Получают структуру с мелкими сообщающимися порами. Лучший продукт получают при добавлении 15—50 вес. ч. измельченной терморезактивной смолы на 100 вес. ч. каучука. Для получения порошкообразного каучука распыляют натуральный или синтетич. латекс или измельчают замороженную невулканизованную смесь из НК или частично вулканизованный каучук. М. Монастырская

9814 П. Способ изготовления кожеподобных и тканеподобных пористых материалов в виде пластины (Procédé pour l'obtention de matières poreuses un feuilles présentant un caractère analogue à celui des matières textiles ou du cuir) [Carl Freudenberg Kommanditgesellschaft auf Aktien]. Франц. пат. 1088406, 7.03.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, 32, № 11, 1064 (франц.)]

Пористые пластины получают пропиткой слоев волокон длиной 2—6 см водн. дисперсиями НК или СК, содержащими обычные ингредиенты, с последующей вулканизацией, промывкой и сушкой. Волокнистые материалы, кроме дисперсий каучука, обрабатывают продуктами конденсации (типа фенолформальдегидной), причем конденсация происходит на месте. П. Кофман

9815 П. Усовершенствованное прорезиненное изделие, смесь для его получения и способ изготовления (Article caoutchouté perfectionné, composition caoutchouteuse destinée à son obtention et procédé de préparation de cet article) [Ets Pennel & Flipo]. Франц. пат. 1089237, 15.03.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, 39, № 11, 1063 (франц.)]

Водонепроницаемый, воздухо- и паропроницаемый материал состоит из ткани с прорезиненным покрытием. Последнее представляет собой сетку из сообщающихся пор с открывающимися по обоим сторонам наружными порами. На пути между какой-либо точкой, сообщаемой с одной стороной поверхности, и точкой на обратной стороне имеется по крайней мере одна пора размером < 0,1 мм; это сужение препятствует прохождению воды при давлениях, имеющих место при дожде. Слой губчатой резины получают из смеси НК или СК, содержащей порообразователь. Чтобы обеспечить разрыв слоя каучука при порообразовании, необходимый для получения требуемой структуры, применяют резиновую смесь с небольшим относительным удлинением (100—150%), к которой прибавляют в 10—30 раз больше порообразователя, чем требуется для получения обыкновенной губчатой резины с такой же пористостью. П. Кофман

**9816 П.** Средство для устранения миграции мягчителя из высокоэластического или термопластического слоя. Лейлих, Лейхе (Mittel zur Verhinderung des Auswanderns von Weichmachern aus einer kautschukelastischen oder thermoplastischen Schicht. Leilich Karl, Leuchs Ottmar) [Feltel & Guillaume Carlswerk A.-G.]. Пат. ФРГ 919911, 8.11.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 29, 6820 (нем.)]

В электрич. кабелях, проводах и т. п. между слоем резины или поливинилхлорида и слоем в-ва, в которое может мигрировать мягчитель, помещают пленку нитроцеллюлозного лака, содержащего воск или парафин и, если нужно, смолу. Разделительный слой можно также нанести на подложку из регенерированной целлюлозы. М. Лурье

**9817 П.** Получение резины в виде порошка. Мурто (ゴム性物の微粒子の製造法. 武藤榮), Бриджстон Тайя株式会社, Burijisuton, Taya Kabushiki Kaisha. Япон. пат. 340, 24.01.55

Для получения резины в виде порошка с размером частиц 1/3 мм приготавливают тонкие резиновые листы толщиной 1/3 мм. Их наматывают на барабан до определенной толщины. Разрезают ножом, двигающимся по поверхности барабана. При этом скорость вращения барабана и перемещения ножа должны быть такими, чтобы резиновый лист разрезался на нити толщиной 1/3 мм. Отрезки нитей параллельно укладывают на проволоочную сетку и погружают в расплавленную жирную к-ту, воск или парафин. Затем нити с помощью того же материала укрепляют на поверхности барабана параллельно друг другу. После затвердевания массы нити режут ножом. Получающиеся частицы отделяют от твердой жирной к-ты, омывая ее при нагревании в 10%-ном р-ре NaOH. При применении парафина отделение нитей производят расплавлением его в кипящей воде. Цой Чан-Дю

См. также: Краски на основе каучука 9927, 10560. Хлоркаучук 10559. Окисление вулканизата 8304. СК 8294. Полимеризация с Na 9819. Полимеризация 9905. Полимеризация хлоропрена 8307. Вязкость СКС-30 8291. Силиконовый каучук 9839, 9889. Привитые полимеры 8311. Полиизоцианатные каучуки 9886. Вязко-эластич. св-ва 8281. Сжатие резины 8284. Электропроводность резины 8289. Трение резины 8290. Адсорбция полимера сажей 8293. Контроль толщины пленки при каландровании и шприцевании 9857. Червячные прессы 9858, 10576. Смеси 10583, 10585. Краска для резины 9982. Связующие для абразивных кругов 9848

## СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

Редакторы А. А. Жданов, Н. С. Левкина

**9818.** Вопросы интенсификации и технологии переработки пластических масс и их механической обработки. Козлов П. М., Хим. пром-сть, 1954, № 7, 18—23

Интенсификация процессов произ-ва изделий из термопластов должна идти по линии усовершенствования методов литья под давлением и непрерывного выдавливания, а также по пути создания автоматич. линий, начиная от дозирования компонентов и кончая механич. обработкой изделия. Выпускаемые термоэластичные материалы имеют большие колебания по пластометрич. характеристикам, в связи с чем более целесообразно выпускать термоэластичные материалы большими усредненными партиями со стабильными характеристиками. Следует также развить работы по изучению режимов механич. обработки пластмасс. Н. Александров

**9819.** Получение мономеров и полимеров при помощи натрия. Ситтиг (Making monomers and polymers with sodium. Sittig Marshall), Mod. Plast., 1955, 32, № 12, 150, 152, 217, 218 (англ.)

Металлический Na находит применение в произ-ве мономеров и полимеров и используется, в частности, для следующих процессов: получение двуосновных к-т (из ацетилена через ацетиленид Na с последующим действием CO<sub>2</sub>); получение изосебадиновой к-ты (из бутадина и Na с последующей карбонизацией); получение капролактама (из циклогексана и NaN<sub>2</sub> в присутствии H<sub>2</sub>O и HCl); полимеризация бутадина (и его смесей с другими мономерами); получение высших спиртов, используемых для произ-ва пластификаторов (восстановлением сложных эфиров); получение оловоорганич. стабилизаторов (по р-ции Вюрца или из галоидоуглеводородов и сплава NaSn). Сплав NaK применяют в качестве теплоносителя до т-ры ~650°. Л. Песин

**9820.** Преимущества обычных методов механического испытания пластмасс. Вейк (Waarde van de gebruikelijke methoden voor mechanisch onderzoek van plasticen. Wijk D. J. van), Plastica, 1955, 8, № 4, 188—191; № 5, 242—244 (голл.)

1. Описаны принятые в технике методы механич. испытания пластмасс (предел прочности на разрыв, статич. изгиб, динамич. изгиб, удар на образце с надрезом, твердость, жесткость и деформационная теплостойкость), которые вполне достаточны для текущего контроля выпускаемой продукции, но не могут полностью удовлетворить конструкторов, т. к. не характеризуют, в частности, поведение материалов под нагрузкой во времени. 2. Приведено описание методов испытаний, полное раскрывающих механич. свойства пластмасс: деформация при постоянной нагрузке в зависимости от длительности приложения нагрузки (холодная текучесть), кривые релаксации напряжений при постоянной величине деформации, испытание пластмасс на усталость при знакопеременных нагрузках различной частоты. Л. Песин

**9821.** Каплатометр — новый вискозиметр для определения вязкости расплава. Карам, Клирман, Вильямс (The caplastometer: a new melt viscometer. Karam H. J., Cleerman K. J., Williams J. L.), Mod. Plast., 1955, 32, № 7, 129—130, 132, 134, 226 (англ.)

Приведено описание вискозиметра капиллярного типа с точно регулируемым электрообогревом ( $\pm 1,6^\circ$ ), в котором замеряется скорость продавливания сжатым N<sub>2</sub> через капилляр испытуемого образца (4 а) расплавленного полимера. Движение поршня связано с автоматически выключаемыми электрочасами. Измерения можно производить в интервале т-р 93—315°; воспроизводимость определений составляет  $\pm 3\%$ . Изотермич. условия в температурном поле вискозиметра устанавливаются через 2,5 мин. По измеренным величинам вязкости расплавленных полимеров можно установить оптимальные параметры переработки материала на машинах для литья под давлением. Л. Песин

**9822.** Природа и практическое значение поперечных связей в виниловых полимерах. Зброли (Natura ed importanza pratica dei legami trasversali nei polimeri vinilici. Sbroli P. L.), Mater. plastiche, 1955, 21, № 9, 773—780 (итал.)

Трехмерные структуры в виниловых полимерах могут быть получены: 1) совместной полимеризацией мономерных виниловых соединений с в-вами, содержащими в молекуле двойные связи (дивинилбензол, диметакриловый эфир диэтиленгликоля, аллилметакрилат, аллилкротонат, метакриловый ангидрид, диаллилфталат, диаллилмалеинат); такие сополимеры применяют для получения

ионообменных смол, теплостойких органич. стекол и т. д.; 2) хим. сшивкой функциональных групп линейных полимеров, напр. ОН-групп поливинилового спирта диальдегидами — глиоксалем, малоновым диальдегидом,  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CHCH}_2\text{S}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$  или хлорацетальдегидом с последующим действием  $\text{NH}_3$  или диаминном; 3) сшивкой линейных молекул бомбардировкой их частицами с высокой энергией (продуктами ядерного расщепления); по такому методу в США начато получение полиэтилена пространственной структуры, применяемого в качестве электроизоляционного материала при т-рах эксплуатации до  $175^\circ$ . Л. Песин 9823.

**Новые виды полиэтилена, получаемые полимеризацией этилена при низком давлении, их свойства и перспективы применения.** Грамс, Гаубе (Die neuen Niederdruck-Polyäthylene, ihre Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten. Grams E., Gaube E.), Angew. Chemie., 1955, 67, № 19—20, 548—556 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассмотрены свойства и особенности структуры полиэтилена, получаемого под низким давлением, в сопоставлении со свойствами и структурой обычного полиэтилена. Описаны возможные области применения материала.

Л. Песин 9824. Производство полиэтилена под низким давлением. Ремон (La fabrication du polyéthylène a basse pression. Rémon J.), Rev. prod. chim., 1955, 58, № 1218, 407—408, 409 (франц.)

В 1955 г. некоторые фирмы США начали промышленное произ-во полиэтилена (I) полимеризацией этилена под низким давлением по методу Циглера с Al-органич. катализатором (фирменное название полимера «Супердидан» (II)). Фирма Филлипс внедрила другой способ полимеризации этилена под низким давлением в присутствии  $\text{CrO}_3$  на носителе из 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 90%  $\text{SiO}_2$  при  $155^\circ$  с р-рителем (пентаном или октаном) при давл. 7—35 атм; фирменное название полимера, выпускаемого по этому способу «Марлекс 50» (III). Показатели II и III составляют соответственно: уд. в. 0,93—0,95; 0,96; т-ра размягч.  $121^\circ$ ;  $126^\circ$ ; морозостойкость  $<-75^\circ$ ;  $<-118^\circ$ ; предел прочности на разрыв ( $\text{кг/см}^2$ ) 197—386; 218—358. Из II и III можно получать изделия с толщиной стенок вдвое меньше, чем из I. Прочность сварного шва у II и III на 100% превышает прочность шва I. II и III выдерживают действие кипящей воды и водяного пара с давл. 1,4 атм и имеют пределы рабочих т-р от  $-120^\circ$  до  $125^\circ$ ; при облучении II и III их свойства улучшаются.

Л. Песин 9825. Новый вид полиэтилена. Часть I. Шульц, Менерт (Ein neues Polyäthylene. Teil I. Schulz Georg, Mehnert Karl), Kunststoffe, 1955, 45, № 10, 410—414 (нем., рез. англ., франц., исп.) «Хостален» (I), выпускаемый в ФРГ, — новый вид полиэтилена, получаемый полимеризацией этилена под низким давлением по способу Циглера. I представляет собой порошкообразный продукт с мол. в. 80 000—100 000 и имеет сравнительно высокое (65—85%) содержание кристаллич. фазы, что объясняется небольшой степенью разветвленности молекулы. I имеет следующие показатели: т. пл.  $125-131^\circ$ , коэфф. линейного расширения  $10,3 \cdot 10^{-5}$  град $^{-1}$ , сопротивление разрыву  $240 \text{ кг/см}^2$ , удлинение при разрыве 800—1000%, уд. объемное сопротивление  $10^{13}$  ом.см., диэлектрич. постоянная 2,3,  $\text{tg} \delta$  (при  $10^2-10^3$  герц)  $10^{-4}$ ; I устойчив к большинству агрессивных сред и в отличие от обычного полиэтилена не растрескивается при длительном их действии.

Л. Песин 9826. Перспективы промышленного развития органических фторсодержащих соединений. Стейси (Industrial prospects for organic fluorine compounds. Stacey M.), Rubber and Plast. Age, 1955, 36, № 8, 464—465 (англ.)

Наряду с развитием промышленного произ-ва политетрафторэтилена и полихлортрифторэтилена в последнее время разработан ряд новых фторсодержащих органич. соединений, представляющих значительный интерес для пром-сти. Обработкой хлорированного парафина  $\text{ClF}_3$  получают высокостабильные смазки, содержащие Cl и F. Фторированием  $\text{C}_6\text{H}_6$  в присутствии  $\text{CoF}_3$  и  $\text{MnF}_3$  получают фторгексены, превращаемые затем во фторгексадиены, которые сополимеризуют с перфторбутадиеном или перфторциклобутеном или полимеризуют самостоятельно; образующиеся продукты обладают весьма ценными свойствами. Присоединения спирты и фторированные спирты к олефинам и фторолефинам, получают полимеризующиеся простые эфиры и диэфиры. При окислении фторгексанов  $\text{KMnO}_4$  образуются перфтор- и полифторадипиновые к-ты, из которых получают полиамиды с повышенной теплостойкостью. В перспективе возможно применение фторированных эпоксидных смол в качестве нового вида клеев и смол высокой теплостойкости. Конденсацией  $\text{CF}_3\text{COCH}_3$  с маннитолом получают химически стойкий и термостабильный пластификатор. Фторированные акриловые каучуки, напр. полимеры из  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CH}_2$ , хорошо противостоят действию масел при  $205^\circ$  и обладают удовлетворительной стойкостью к действию  $\text{O}_3$  и  $\text{HNO}_3$ .

Л. Песин 9827. Устойчивость фторуглеродов и их применение. Ярай (Resistant properties and uses of fluorocarbons. Jara F. F.), Corros. Prevent. and Control, 1955, 2, № 3, 21—25, 39 (англ.)

Из полифторуглеродов наибольшее применение имеют политетрафторэтилен (I) и политрифторхлорэтилен (II). Для формирования I наиболее часто применялся метод спекания: после предварительного формирования при  $140-210 \text{ кг/см}^2$  изделия спекают при  $382-393^\circ$  с последующим возможно быстрым охлаждением. При формировании изделий из I следует учитывать его большую усадку ( $\geq 12\%$ ). Хотя I может длительно противостоять т-ре до  $260^\circ$ , уже при  $205^\circ$  возможно выделение небольших кол-в мономера и токсичных продуктов дегполимеризации. Применяя способ спекания, можно получать покрытия на проводах, изготавливать ленты, стержни и трубки. I обладает некоторой текучестью под нагрузкой, в зависимости от т-ры и величины усилия. Из I могут быть получены водн. дисперсии с содержанием I до 60%. Дисперсии применяют для пропитки стеклотканей, для покрытий по металлам, для получения изделий покрытием моделей из Al с последующим растворением Al или без разрушения модели. В I можно вводить наполнители, а также пластификаторы (низкомолекулярные полимеры фторэтилена). Хим. и электр. свойства II подобны свойствам I, но рабочие т-ры II ниже примерно на  $50^\circ$ . Листы II можно сваривать в затом состоянии нагреванием до  $\sim 196^\circ$ . Из II обычно получают дисперсии в органич. р-рителях, покрытия из дисперсий II имеют меньше точечных повреждений, чем из дисперсий I. Для химически стойкой облицовки емкостей применяют пропитанные дисперсиями I и II стекловолокнистые материалы. С. Шипкин 9828. Использование эластических свойств пластмасс. Гржунде (Vyuziti tvorové paměti. Grundel Frant.). Chem. průmysl, 1955, 5, № 6, 250—253 (чеш.)

Приведены примеры использования явлений релаксации в изделиях из жесткого поливинилхлорида, сформованных в области высокоэластич. деформации, для упрочнения связи между элементами различных конструкций.

Л. Песин 9829. Блочная полимеризация при низких температурах. Елинек (Blockpolymerisation bei niedrigen Temperaturen. Jelinek Z. K.), Plaste und Kautschuk, 1955, 2, № 10, 222—223, 237 (нем.)



Блочная полимеризация метилметакрилата (I) с *п*-толуолсульфиновой к-той (II) при 20—25° проходит без индукционного периода; присутствие гидрохинона или резорцина в качестве ингибитора не препятствует процессу, а в некоторых случаях даже ускоряет его. Скорость р-ции зависит как от концентрации II, так и от ее активности (присутствие следов HCl существенно повышает активность II); большой избыток молекулярного O<sub>2</sub> или воздуха подавляет полимеризацию I; присутствие перекиси бензоила ускоряет процесс предположительно, вследствие образования окислительно-восстановительной системы. В присутствии 0,1 % бензилгипонитрита в качестве инициатора р-ция идет в 34 раза быстрее, чем с равным кол-вом перекиси бензоила. При блочной полимеризации I при низких т-рах не происходит столь сильного разогревания, как при обычной т-ре, в результате которого значительно повышается упругость пара I и образуются немог. продукты. Несмотря на ряд очевидных преимуществ, низкотемпературная блочная полимеризация I не нашла до сих пор широкого применения, так как физ.-мех. свойства получаемых полимеров пока еще мало изучены. Л. Песин

**9830. О полимеризации виниловых мономеров при высоких температурах. I. Полимеризация метилметакрилата. Дануссо, Галетти** (Sulla polimerizzazione di monomeri vinilici ad alta temperatura. I. — Polimerizzazione del metacrilato di metile. Danusso F., Galetti R.), *Chimica e industria*, 1955, 37, № 10, 787—794 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

В результате исследования термич. полимеризации метилметакрилата при т-рах  $\leq 400^\circ$  (в жидкой фазе до критич. т-ры 265—275° и в паровой фазе при более высоких т-рах) показано, что при т-рах  $\leq 175^\circ$  р-ция проходит по механизму радикальной полимеризации с образованием высокомолекулярных (мол. в. 200 000—2 000 000) полимеров. При т-рах  $> 225^\circ$  р-ция проходит по ступенчатому механизму с образованием низкомолекулярных в-в (димеров, тримеров с мол. в. 400—500). В интервале т-р 175—225° одновременно имеют место оба процесса и образуется смесь высоко- и низкомолекулярных полимеров. Ступенчатая р-ция полимеризации определяется термодинамич. равновесием системы и наблюдается до т-р, при которых происходит быстрое пиролизитич. разложение в-в. Л. Песин

**9831. Отвержденный листовой поливинилформаль. Термические свойства. Спранг, Гантер, Гладстон** (Cured polyvinyl formal sheet. Thermal properties. Sprung M. M., Guenther F. O., Gladstone M. T.), *Industr. and Engng Chem*, 1955, 47, № 2, 305—314 (англ.)

Свойства листового поливинилформали (I) значительно улучшаются при поперечной сшивке цепей, которая приводит к отверждению I. Такую сшивку можно осуществить нагреванием I до 150—200°; при этом образуются ненасыщ. центры, которые могут быть использованы для сшивки с помощью инициаторов—трет-бутилпербензоата и перекиси бензоила (1—2% от I) или за счет р-ции содержащихся в I свободных OH-групп с двусоевными к-тами, диизоцианатами, диальдегидами и метилольными производными конденсационных смол. Критерием оценки степени отверждения I являлось измерение деформации под действием нагрузки (6 кг) при 150° (образец в виде диска размером 6,2 × 18,6 мм). Получены следующие результаты (приведены отвердители, деформация под нагрузкой в %, остаточная деформация в %): контрольный без отвердителя, 56—58, 44—46; себадиновая к-та, 49—53, 37—42; малеиновая к-та, 28—33, 11,5—12,2; фосфорная к-та, 17—18, 7,0—7,1; глиоксаль, 70—74, 2—5. Во всех случаях кол-во отвердителя составляло 1%; кол-во глиоксали составляло 7%; испытания проводились при 125°. Последний образец был более хрупким. Про-

цесс отверждения I диизоцианатами трудно управляем. Из всех исследованных отвердителей наилучшей оказалась фенол-, или крезолформальдегидная смола. Испытание I, отвержденного этими смолами, на старение при 100—200° показало, что падение эластичности, усадка и потери в весе за счет деструкции в 1,5—4 раза меньше в сравнении с неотвержденным I. Л. Песин

**9832. Технология эпоксидных смол. Сасман** (Processing of epoxy resins. Sussman Vincent), *Mod. Plast.*, 1955, 32, № 8, 164, 166, 245 (англ.)

Для отверждения эпоксидных смол (ЭС) применяют амины, ангидриды двусоевных карбоновых к-т, изоцианаты или полиамиды. Свойства конечного продукта и т-ра отверждения зависят от выбора отвердителя. ЭС применяют как пропиточные и заливочные компаунды (напр., для деталей электрооборудования) и в качестве клеев. ЭС по своей консистенции представляют собой низковязкие жидкости или высокоплакие твердые продукты; в зависимости от назначения композиции применяют ЭС различной вязкости. Скорость нарастания вязкости определяет срок жизни композиции, который увеличивается при малых нагрузках и пониженной т-ре, а также при применении непрерывного процесса с рециркуляцией смеси ЭС и отвердителя с добавкой свежей смеси. Для обеспечения оптимальных физ. и электр. свойств компаундов необходима полная их деаэрация. При непрерывном процессе деаэрируют отдельные компоненты, которые затем смешивают в закрытой системе. Нагревание смеси при непрерывном процессе в месте ее выхода обеспечивает низкую первоначальную вязкость и быстрое отверждение. ЭС пластифицируют дибутилфталатом и трикрезилфосфатом (для внутренней пластификации) сополимеризуют их с тиоколом, полисульфидами, полиамидами и жирными диаминми. Для снижения вязкости могут применяться реакционноспособные разбавители (окись стирола, эпихлоргидрин, ацетонитрил). В композиции можно вводить также наполнители и армирующие в-ва (асбест, слюда, кварцевая мука, порошок Al, стеклянное волокно) и пигменты. С. Шипкин

**9833. Тепловые свойства полиэфирных смол. Бокстальер, Форсайт, Гуза, Ширак, Бивере** (Thermal properties of polyester resins. Bockstahler T. E., Forsyth G. E., Gouza J. J., Shirak F. R., Beavers E. M.), *Industr. auf Engng. Chem.*, 1954, 46, № 8, 1639—1643 (англ.)

Исследовались свойства ненасыщ. полиэфиров, полученных из янтарной и фумаровой к-т (I) и этиленгликоля в зависимости от соотношения янтарной к-ты и I. Полученные полиэферы сополимеризовались с различным кол-вом стирола (II) и у изготовленных сополимеров определялось изменение стрелы прогиба в зависимости от т-ры при постоянном напряжении 18,5 кг/см<sup>2</sup>, а также зависимость модуля кручения от т-ры. Опыты показали, что увеличение кол-ва I резко повышает жесткость полимера при повышенных т-рах. Кол-во вводимого в сополимеризацию II мало влияет на свойства смол и при молярном соотношении I:II = 1:1, на кривых, выражающих зависимость механич. свойств полимеров от т-ры, не наблюдается каких-либо экстремальных точек. Е. Хургия

**9834. Техника герметизации. Флетчер** (Encapsulation and potting techniques. Fletcher K. A.), *Commun. and Electronics* (London), 1955, 2, № 4, 44—49 (англ.)

Герметизация радиосхем термореактивными заливочными компаундами позволяет уменьшить габариты аппаратуры, снизить трудоемкость монтажа, надежно защитить аппаратуру от атмосферных воздействий, вибрации, ударов и т. д. Для герметизации обычно при-

меняют полиэфирные (ПС) и эпоксидные (ЭС) смолы. Полиуретановые смолы очень хороши там, где требуется эластичность в широких температурных пределах, однако технология их получения сложна, и они токсичны. ПС менее вязки и быстрее отверждаются, чем ЭС, но ЭС обладают большей адгезией. При заливке ПС, которые полимеризуются в присутствии перекисного катализатора и ускорителя, напр. нафтената Со, необходимо предварительно наносить защитные покрытия на детали из фенольных пластиков и медную фольгу (в печатных схемах), так как они являются ингибиторами процесса полимеризации. Детали из полистирола и СК необходимо защищать от компаунда, содержащего мономерный стирол. ЭС могут отверждаться на холоду в присутствии первичных диаминов. Время желатинизации и максим. т-ра, достигаемая в процессе экзотермич. р-ции, зависит от массы компаунда, окружающей т-ры, конц-ии перекиси бензоила и нафтената Со (для ПС) и амина (для ЭС). Диелектрич. проницаемость компаундов при низких частотах 3,0—4,0, а  $\lg \delta$  0,004—0,015 в зависимости от частоты. ЭС и ПС очень стойки к неорганич. хим. реагентам и многим р-рителям, но присутствие пластификаторов снижает стойкость смол к действию плесени. Приводятся физ.-мех. и электр. свойства различных литых смол и даются рекомендации по монтажу электроузелов и радиосхем. Формы из пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ) могут применяться только для заливки небольшого кол-ва деталей так как ПВХ быстро теряет пластификатор и становится хрупким. Металлич. формы более дороги, но они снижают перегревы при полимеризации и могут служить многократно. Для предотвращения прилипания компаунда формы смазывают карнаубским воском, силиконами или р-рами поливинилового спирта. Приводятся рекомендации по ускорению цикла полимеризации и снижению внутренних напряжений, напр. введением минер. наполнителей. Термореактивные заливочные компаунды применяют для герметизации всякого рода аппаратуры связи, электронного оборудования, узлов и деталей счетных машин, телевизионной аппаратуры и т. д. С. Шипкин

**9835. Получение и применение растворимых полиамидов.** Аккар (Mise en oeuvre et applications des polyamides solubles. Hacquard J.), Ind. plast. mod., 1955, 7, № 8, 47, 49, 51 (франц.)

Растворимые полиамиды получают совместной поликонденсацией дикарбоновых к-т с диаминами и аминокислотами; продукты р-ции растворимы в спиртоводных смесях (70—80 объемн. ч.  $\text{CH}_3\text{OH}$  или  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и 20—30 ч. воды или в некоторых безводн. р-рителях, напр. в смеси 52 ч.  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 48 ч. трихлорэтилена). Растворение производят в обогреваемом котле с мешалкой (100—120 об/мин) при т-ре кипения р-ра. Обычная конц-ия р-ров 20—25%. В р-р часто вводят также пластификаторы — соединения, содержащие спиртовые или фенольные ОН-группы, либо сульфамидные группы, иногда фенолформальдегидные, мочевиноформальдегидные или тиомочевиноформальдегидные смолы, а также канифоль (для увеличения твердости пленки). Р-ры полиамидов применяют в качестве лаков для аппретирования тканей, пропитки бумаги и картона, в качестве клеев, для изготовления пленок и т. д. Л. Песин

**9836. Изделия из полиамида с однородной морфологической структурой.** Хехельхаммер (Formteile aus Polyamid mit einheitlicher morphologischer Struktur. Heschelhammer W.), Kunststoffe, 1955, 45, № 10, 414—417 (нем.; рез. франц., англ., исп.)

При затвердевании расплавленных полиамидов получается обычно морфологически неоднородная структура: наряду с аморфными областями имеются кристаллич. области, которые в свою очередь содержат мелкие зерна и крупные сферолиты. Если затвердевший по-

лиамид равномерно нагревать выше т-ры плавления и затем охладить, то можно получить однородный продукт. Если т-ра нагревания находится в пределах между оптич. т-рой плавления и так называемой критич. т-рой (на 5° выше первой), то при затвердевании получается однородная зернистая структура. При более высокой т-ре нагревания полиамид после затвердевания состоит из сферолитов; чем выше т-ра нагревания, тем крупнее сферолит. Устанавливая различный режим нагревания ранее отвердевшего полиамида в различных частях изделия, можно получить различную структуру и различные физ. свойства частей изделия. Е. Хургин

**9837. Силоновые приводные ремни.** Чада (Silonové hnací řemeny. Čada Oldřich), Chem. průmysl, 1955, 5, № 11, 475—476 (чеш.)

Готвальдовский и.и. ин-т применения пластмасс (Чехословакия) провел опыты получения приводных ремней из поликапролактамовой ленты, протяжкой ее через щель, образуемую двумя профилированными поверхностями. Сечение щели (в приспособлении, сделанном на трехвалковом каландре) регулировали с помощью клина; включением электрообогрева граней щели можно было поддерживать т-ру до 190°. Опыты при 130° показали, что такой метод ориентации ленты дает лучшие результаты, чем ориентации вытяжкой; хотя предел прочности на разрыв и оказывается несколько меньшим (2500—3000  $\text{кг}/\text{см}^2$  вместо 3000—3500  $\text{кг}/\text{см}^2$ ), но ремень получается с лучшими эластич. свойствами и не обладает склонностью к расщеплению в направлении ориентации. Преимущества ориентации с помощью щели заключаются также в возможности регулировать степень ориентации изменением сечения щели, а также в большей стойкости изделия к старению в сравнении с ремнями, ориентированными вытяжкой. Оптимальные результаты получены при высоте щели 70% от исходной толщины ленты и при предварительном замачивании ленты в течение 24 час. для повышения ее влажности с 1—3% до 4—5%. Наравливание длин ориентированных ремней лучше всего производить с помощью полиамидно-резорцинового клея или ВЧ-сварки. Изготовленные ремни были испытаны в пром-сти точной механики на автоматах «Торнос» и выдержали без повреждений эксплуатацию в течение 20 недель, тогда как кожаные ремни большей толщины выходят из строя уже через 5—6 недель работы. Л. Песин

**9838. Хлоросиланы, полисилоксаны.** Уилан (Chlorosilanes, silicones. Whelan Mark), Wisconsin Engr, 1956, 60, № 6, 12—14, 56, 58 (англ.)

Популярная статья о свойствах и применении полиорганосилоксанов. А. Ж.

**9839. Полиорганосилоксановые эластомеры и их применение для морских кабелей.** Туллер (Les élastomères silicones et leur utilisation dans les câbles destinés à l'équipement des navires. Toullec Lucien), Bull. techn. Bur. «Veritas», 1956, 38, № 4, 133—140 (франц.)

Полиорганосилоксановый эластомер (ПЭ) благодаря своей высокой термостойкости применяется для изготовления кабельной изоляции. Использование ПЭ позволяет сократить расход меди или снизить вес кабеля и повысить надежность его работы. Приведены данные о свойствах ПЭ и кабельной изоляции с использованием ПЭ, а также рассмотрены конструкции кабелей, изготавливаемых в США и Франции. Масштабы применения ПЭ в 1955 г. составляют (в т): США 2000; Италия 120; Англия 30; Швеция 15; Германия 5; Франция 3. А. Жданов

**9840. Получение и свойства арилстеаронитрилол, используемых в качестве пластификаторов для поливинилхлорида.** Ватанабэ, Масудзава (アリスステアロニトリルのポリ塩化ビニル用可塑剤としての性能について. 渡邊誠一, 増澤貞一), 工業化学雑誌,

Koré karaku daasasi, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Soc., 1954, 57, № 2, 154—156 (япон.)

Арилстеаронитрилы были получены из ароматич. углеводов и олеиновой к-ты с последующим действием  $\text{NH}_3$  на продукт р-ции. К смеси 1000 мл ароматич. углеводорода (бензола, толуола, ксилола, *n*-димола, хлорбензола) и 200 г безводн.  $\text{AlCl}_3$  прибавляли по каплям смесь из 360 г олеиновой к-ты и 1000 мл ароматич. углеводорода. После перемешивания в течение 3 час. при 25—35° продукт разлагали разб.  $\text{HCl}$ , промывали горячей водой и отгоняли непрореагировавший углеводород. Нафтилстеариновую к-ту получали из 360 г олеиновой кислоты и 360 г нафталина в присутствии 108 г обезвоженной и нагретой до 200° фуллеровой земли. Р-цию проводили в течение 3 час. 200°, после чего катализатор отфильтровывали и отгоняли непрореагировавший нафталин. Для получения нитрилов арилстеариновые к-ты насыщали  $\text{NH}_3$  и перегоняли продукт р-ции при 4 мм рт. ст. Были получены следующие в-ва (приведены: название в-ва, т-ра кипения,  $d_4^{20}$ ,  $n_D^{20}$ , выход в %): фенилстеаронитрил: 220—260°; 0,9108; 1,4907; 38; толилстеаронитрил: 230—260°; 0,9172; 1,4954; 67; ксиллстеаронитрил: 230—260°; 0,9204; 1,4979; 71; *n*-цимилстеаронитрил: 230—290°; 0,9134, 1,4998; 60; хлорфенилстеаронитрил 230—280°; 0,9622; 1,4992; 37; нафтилстеаронитрил 260—300°; 0,9596; 1,5883; 35. Сравнение физ. свойств полученных соединений и пластифицированных поливинилхлоридных композиций показало, что фенил-, толил- и нафтилстеаронитрил не уступают по своим свойствам применяющимся в настоящее время пластификаторам для поливинилхлорида. В. Иоффе

9841. Новое в производстве пластификаторов. Клоос (Nieuwe ontwikkelingen op weekmakergebied. Kloos G. R.), Plastica, 1955, 8, № 11, 596—598 (голл.)

Наряду с диоктилсебадинатами, диоктилзеладинатами и диоктиладипинатами промышленность начала выпуск новых морозостойких пластификаторов (II) для поливинилхлорида — дидециладипинатов (на основе дециловых спиртов, являющихся побочными продуктами переработки нефти), обладающих такой же морозостойкостью, но значительно меньшей летучестью, чем диоктиловые эфиры. Для уменьшения потерь II из поливинилхлоридных композиций за счет улетучивания, миграции и вымывания значительно распространение получили полимерные II — бутадиенакрилнитрильные сополимеры и полиаэфиры. Соплимеры обеспечивают значительно большую морозостойкость поливинилхлорида, чем полиэфиры, но светостойкость таких композиций низка. II, содержащие эпоксирующие группы, наряду с хорошими характеристиками по летучести и экстрагируемости обладают стабилизирующими свойствами. Кратко охарактеризованы 3 типа выпускаемых в Голландии II — полиэфиры фталевой, адипиновой и себадиновой к-т. Л. Песин

9842. Пластификаторы для поливинилхлорида. Рейххерцер (Weichmacher für Polyvinylchlorid. Reichherzer R.), Mitt. Chem. Forschungslinst. Wirtsch. Österr., 1955, 9, № 4, 94 (нем.)

Исследовалась совместимость 16 пластификаторов (II) с поливинилхлоридом (I). Для композиций, содержащих 60 ч. I и 40 ч. II, определялся крутящий момент (работа желатинизации) в пластографе Брабендера после 10-минутного перемешивания композиции при 100°. У испытанных гомог. композиций, не обладающих склонностью к выпотеванию, величина крутящего момента  $\geq 0,500$  кел. (максим. значение крутящего момента найдено для диацетата 1,4-бутандиола: 1,080 кел.). Число сложноэфирных групп в 100г II, хорошо совмещающегося с I, должно составлять  $>0,5$ . Л. Песин

9843. Эпоксилированные эфиры, как пластификаторы

и стабилизаторы винилхлоридных полимеров. Уитнауэр, Найт, Пам, Кус, Олт, Суэри (Epoxy esters as plasticizers and stabilizers for vinyl chloride polymers. Witnauer Lee P., Knight H. B., Palm W. E., Koos R. E., Ault W. C., Swern Daniel), Industr. and Engng. Chem., 1955, 47, № 11, 2304—2311 (англ.)

Новые высокоэффективные, нелетучие и хорошо совмещающиеся с полимерами пластификаторы-стабилизаторы для поливинилхлорида и его сополимеров (95% винилхлорида и 5% винилацетата) изготавливают из растительных масел и животных жиров, в молекулу которых введены эпоксидные группы. Синтезированы и исследованы 32 пластификатора, которые представляют собой эпоксилированные диацетомоноглицериды животных жиров (бараньего и свиного сала), растительных масел (хлопкового и соевого масла), эпоксилированные эфиры олеиновой и стеариновой к-т и одноатомных спиртов. Эпоксилирование осуществлялось действием р-ра надуксусной к-ты на соответствующие соединения. Пластифицирующие и стабилизирующие свойства полученных в-в исследовались на композиции, содержащей 64,5% сополимера винилхлорида и винилацетата, 35% пластификатора и 0,5% стеариновой к-ты. Показано влияние строения эпоксилированных эфиров на эффективность пластифицирующего и стабилизирующего действия и исследованы механич. свойства композиций в исходном состоянии и после старения под действием тепла и света. Отмечено влияние примесей на совместимость полимеров с пластификатором и указано, что наличие свободных OH- и COOH-групп в молекуле пластификатора резко снижает совместимость последнего с полимером. С. Каменская

9844. Реакция  $\beta$ -пропиолактона с  $\alpha$ -и  $\beta$ -элеостеаратами и пластифицирующие свойства образующихся эфиров. Гофман, О'Коннор, Мань, Бикфорд (The reaction of beta-propiolactone with alpha- and beta-eleostearates and plasticizer properties of derived esters. Hoffmann Joan S., O'Connor R. T., Magne Frank C., Bickford W. G.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, 32, № 10, 533—538 (англ.)

$\beta$ -пропиолактон (I) взаимодействует с  $\alpha$ -и  $\beta$ -элеостеариновыми к-тами и их эфирами в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  по типу р-ции Дильса — Альдера с образованием продуктов присоединения акриловой к-ты (образующейся из I под действием  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) к сопряженной системе связей элеостеариновых к-т. Получение бутилового эфира  $\alpha$ -изомерных жирных к-т тунового масла (II): 2,5г Na растворяют в 540г *n*-бутилового спирта, к р-ру добавляют 960 г тунового масла, нагревают на паровой бане при встряхивании в течение 4,5 час., отделивают глицерин, промывают II водой (2 раза по 500 мл), содержащей 15 мл/л конц.  $\text{HCl}$ , сушат  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и фракционируют. Из I к-т неочищ. II получают 756 г фракции (196°/1,5 мм), содержащей 78% II. Присоединение I: 642 г фракции, содержащей 1,5 моля II, 1,55 моля I, 0,6 г гидрохинона и 1,1 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$  нагревают при 200° в атмосфере  $\text{CO}_2$  в течение 1,5 час. Этерификация: полученный в предыдущем опыте продукт присоединения кипятят с 125 г *n*-бутанола, 4 г *n*-толуолсульфоновой к-ты и 300 мл толуола; после отгонки 28 г воды смесь разбавляют равным объемом эфира, промывают водой (2×500 мл), 5%-ным р-ром  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (3×500 мл), водой (2×500 мл), удаляют р-рителем отгонкой и сырой дибутиловый эфир (78 г) фракционируют под вакуумом. Чистый дибутиловый эфир (III) собирают при 183°/0,015 мм. Получение дикарбоновых к-т (IV): 0,2 моля III омыляют 500 мл 2н водн.  $\text{HCl}$  при кипячении, одновременно отгоняя бутанол. Р-р промывают эфиром и подкисляют (500 мл воды и 100 мл конц.  $\text{HCl}$ ). Выпавшие IV (70 г) многократно кристаллизуют по фракциям из эфира, затем из 80%-ного спирта и, наконец, из смеси пентана с хлф. Выделено 2 кристаллич. в-ва: IVA,



8,6 г, т. пл. 113°, IVB 3,1 г, т. пл. 85° с наиболее вероятной ф-лой:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SCH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{CH}=\text{CH})\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$  ИК-спектры IVA и IVB очень близки между собой и не позволяют точно установить положение  $\text{COOH}$ -группы. Производные  $\beta$ -олеостеариновой к-ты получили по аналогичным методикам.  $\beta$ -II, т. кип. 166°/0,175 мм (содержит 75,1%  $\beta$ -II);  $\beta$ -III, т. кип. 197°/0,1 мм. Диэтиловые эфиры IV и  $\beta$ -IV были получены аналогично III. Диэтиловый эфир IV, т. кип. 180°/0,145 мм, диэтиловый эфир  $\beta$ -IV, т. кип. 184°/0,18 мм. III,  $\beta$ -III, а также диэтиловые эфиры IV и  $\beta$ -IV были гидрированы  $\text{H}_2$  в бомбе Парра в присутствии 10%-ного Pd/C при давл. 3 атм вначале при ~20° с последующим повышением т-ры до 150°. Во всех случаях  $\alpha$ -изомеры гидрировались медленнее  $\beta$ -изомеров (III и диэтиловый эфир IV ~ 50 час,  $\beta$ -III 12 час., диэтиловый эфир  $\beta$ -IV 31 час). Для всех полученных в-в были исследованы ИК-спектры. Для изучения пластифицирующих свойств были изготовлены композиции, содержащие 63,5% сополимера винилхлорида и винилацетата, 35% пластификатора, 0,5% стеариновой к-ты и 1,0%, основного карбоната Pb. Все композиции имели близкие характеристики в следующих пределах: т-р хрупкости от -29° до -43°; предел прочности при растяжении 188 — 208 кг/см<sup>2</sup>, удлинение 240 — 320%, летучесть (по ASTM 1203-52T, потери в весе) 0,10 — 0,57%; ди-2-этилгексилэфир IV не совмещался с сополимером при вальцевании. С. Шинкин

9845. Применение осажденного карбоната кальция в качестве наполнителя для поливинилхлорида. Мактерк, Филлипс (Precipitated calcium carbonate as a filler for P. V. C. Macturk H. M., Phillips I.), Brit. Plastics, 1955, 28, № 11, 463—467 (англ.)

Осажденный  $\text{CaCO}_3$  (ОМ) применяется в качестве наполнителя в произ-ве пластмасс на основе полиэфирных эпоксидных и, главным образом, поливиниловых смол. Приведена схема получения ОМ из извести. Основные преимущества ОМ: возможность точной дозировки и получения однородного, чистого, свободного от посторонних примесей продукта; отпадает необходимость в размоле, так как ОМ получается в виде частиц требуемого размера. В зависимости от потребностей можно получить любые сорта ОМ. Главной целью введения ОМ в поливинилхлоридные пластики является снижение их стоимости; напр., введение 25% наполнителя снижает стоимость пластиков приблизительно на 25%. ОМ полностью удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к хорошему наполнителю: он отличается высокой степенью однородности, его введение не вызывает повышения кол-ва пластификатора, он не обладает абразивными свойствами, не изменяет окраску конечного продукта, хорошо перемешивается с другими компонентами и не прилипает к стенкам перерабатывающего оборудования. ОМ применяется в композициях, перерабатываемых прессованием, литьем под давлением, на шнековых прессах и каландрованием, а также в пастах для покрытия тканей, бумаги и для отливки различных деталей; при этом наполнитель не должен резко повышать вязкость паст. Приведены данные о вязкости паст из различных сортов ОМ и с различной степенью наполнения и таблица, показывающая влияние различных сортов ОМ на свойства поливинилхлорида при одинаковой степени наполнения. В. Грийблат

9846. Полимеризация метилметакрилата в присутствии красителей. Елинек (Die Polymerisation von Methylmethakrylat in Anwesenheit von Farbstoffen. Jelínek Z. K.), Plaste und Kautschuk, 1955, 2, № 6, 131—133 (нем.)

При получении окрашенного полиметилметакрилата применяют красители, растворимые в мономере; исполь-

зуемые красители могут влиять на процесс полимеризации, а также изменять свой цвет под действием среды. Ввиду вредного действия на красители перекиси бензоила, в качестве инициаторов более выгодно применять азосоединения, напр. азо-*bis*-изобутиронитрил, который не вызывает заметного изменения цвета красителя. Большинство красителей замедляет скорость полимеризации. Кол-во инициатора для требуемой скорости полимеризации в присутствии известного кол-ва красителя, имеющего коэфф. замедления  $k'$ , вычисляется по ф-ле (при условии, что все величины определяются при одной т-ре):  $K = [v^2 + 2vk' (I)^{0,8} + (k')^2 (I)^{1,6}] / k^2 + a$ , где  $K$  — конц-ия инициатора,  $v$  — скорость полимеризации,  $k$  — константа скорости, зависящая от состава и чистоты инициатора,  $a$  — кол-во инициатора, требуемое для компенсации ингибирующего действия примесей,  $I$  — концентрация ингибирующего в-ва. Вычисленная по этой ф-ле конц-ия инициатора — порофора  $N$  — необходимого для полимеризации метилметакрилата при 60°, в присутствии 0,12% суданблау G, имеющего коэфф. замедления 0,7, с той же скоростью, что и в отсутствие красителя, составляет 0,084% (в отсутствие красителя 0,082%). Экспериментальная проверка подтвердила правильность предложенной ф-лы. Приведены примеры использования ф-лы и значения  $k'$  для некоторых красителей. С. Шинкин

9847. Деструкция поливинилхлорида под влиянием нагревания и света. Уортман (Heat and light degradation of vinyl chloride resin. Warrman L. H.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 5, 1013—1019 (англ.)

Исследовано влияние различных стабилизаторов на термо- и светостойкость поливинилхлорида (I). Описаны методики определения HCl, связанного стабилизатором в композиции. Отмечено, что механизм процесса, вызывающего потемнение I, весьма сложен. Одним из факторов, влияющих на светостойкость I, является активность стабилизаторов, связывающих выделяющийся HCl, однако, в некоторых случаях I, содержащий энергичные поглотители HCl, обладает неудовлетворительной светостойкостью. Л. Песин

9848. Армированные абразивные круги. Шанта (Reinforced abrasives. Shanta P. L.), Mod. Plast., 1955, 33, № 1, 140, 146, 148—149 (англ.)

Склейка абразивных изделий смолами повышает безопасность работы, эффективность и механич. характеристики изделий. Для склейки карбундовых и корундовых кругов широко применяют фенольные смолы, которые для спец. целей модифицируют поливинилбутиратом, поливинилацетатом, или поливинилхлоридом. В качестве связующих для абразивов применяют также алкидные смолы, шеллак, НК или СК. Для изготовления армированных абразивных кругов зерна абразива наносят непосредственно на хлопчатобумажную ткань спец. переплетения, пропитывают смолой, сушат, разрезают и прессуют. По второму способу смесь зерен абразива со смолой и стеклянную ткань накладывают попеременно друг на друга, прессуют и отверждают. В зависимости от армирующих материалов разрывная скорость армированных кругов возрастает на 35—100%, прочность на удар — на 66,6—300%, а сопротивление изгибу увеличивается в 2—7 раз по сравнению с неармированными изделиями. Приведены механич. характеристики неармированных и армированных стеклотканью и другими материалами абразивных кругов. С. Иоффе

9849. Ротационное формование пластикоидов. Цвейг (Rotational molding of plastisols. Zweig Samuel I.), Mod. Plast., 1955, 33, № 1, 123—124, 126, 128, 133 (англ.)

Сущность процесса ротационного формования со-

стоит в том, что жидкий пластизоль помещают в форму со сложным вращением относительно двух осей. Материал при этом распределяется на стенках формы равномерным слоем. При нагревании пластизоль желатинируется и при дальнейшем повышении т-ры (до  $\sim 177^\circ$ ) плавится. В этой стадии нагревание прекращают, охлаждают форму и извлекают деталь. Преимущества метода: точный вес изделия, чистота произ-ва, меньшие отходы, экономичность при произ-ве изделий сложных конфигураций. Приведена схема аппарата для ротационного формования. Время желатинизации и плавления полимера 8—16 мин., в зависимости от свойств пластизола и толщины отливки. Время охлаждения 1—2 мин. Длительность других операций зависит от квалификации работающего и степени автоматизации. Общая длительность операции 12—21 мин. Обсуждаются конструктивные особенности и материал форм, а также способы обработки их поверхности. В. Гринблат

**9850. Получение битумированных изоляционных прокладок.** Балабанов (Добиване на Битумираи филц. Балабанов Тр.), Лека пром-ст, 1954, № 2, 14—15 (болг.)

Войлок неплотного переплетения (волосяной или асбестовой) пропитывают смесью битума и (в % от битума) 7 сырой нефти, 2,5 канифоли, 2 толуола и 3 керосина. Смесью нагревают до  $100^\circ$  при тщательном перемешивании, погружают войлок на 0,25—0,6 мин. до полной пропитки и затем отжимают между гладкими валами под давл.  $3 \text{ кг/см}^2$ . Валы все время поливают водой во избежание прилипания. Шерстяной войлок поглощает пропитку в большем кол-ве, чем асбестовый (600—800 г/м<sup>2</sup>), и становится непромокаемым и гибким. Дана схема установки для непрерывной пропитки и резки войлока. З. Бобыр

**9851. Пенотермалы.** Громанжен (Les matériaux cellulaires. Grosmanjin J.), Rev. gén. froid, 1955, 32, № 8, 941—948 (франц.)

Популярное описание способов получения, свойств и применения. Л. Песин

**9852. Новые комплексобразующие смолы.** Парриш (New chelating resins. Parrish J. R.), Chemistry and Industry, 1955, № 14, 386—387 (англ.)

Описаны два новых вида ионообменных смол, полученных конденсацией формальдегида с резорцином и пирогаллолкарбоновой к-той или конденсацией  $\text{CH}_2\text{O}$  с резорцином и о-нитрофенолом с последующим восстановлением в смолу нитрогруппы, диазотированием аминогруппы и сочетанием диазотированной смолы с 2-нафтолом. Первая из указанных смол количественно извлекает  $\text{Ca}^{2+}$  из щел. р-ров. Вторая смола позволяет количественно разделить ионы  $\text{Cu}$  и  $\text{Mg}$  в кислой среде. Л. Песин

**9853. Твердый поливинилацетат и его дисперсии в переплетном и картонажном производстве.** Россен (Acetati di polivinile solido e in dispersione come collante in legatoria e cartotecnica. Rossi C.) Mater. plastiche, 1955, 24, № 9, 745—748 (итал.)

В переплетном деле наибольшее распространение получили водн. дисперсии (Д) поливинилацетата I, которые можно наносить как вручную, так и с помощью машин. Содержание смолы в Д составляет  $\sim 50\%$ . В большинстве случаев Д пластифицируют дибутилфталатом, трикрезилфосфатом или триацетином, взятыми в кол-ве 10—15% (при брошировке книг небольшого размера) или 40—50% (от смолы) при брошировке книг большого объема. Клей необходимой пластичности наиболее целесообразно готовить смешением Д со специально выпускаемыми пром-стью пластифицированными дисперсиями I, содержащими 52—60 вес. % (от смолы) пластификатора. При необходимости замедлить высыхание к клею добавляют карбоксиметилцеллюлозу, альгинат Na, гуммиарабик; если требуется

ускорить высыхание, к клею добавляют небольшое кол-во легко летучих р-рителей, не смешивающихся с водой (метилацетат, бзл. и т. п.); для ускорения схватывания в клей добавляют 0,8—1% порошкообразного поливинилового спирта (смешивают в течение 20 мин.) или р-р I в органич. р-рителях (конц-ия 8—12%). Твердый I, предварительно пластифицированный дибутилфталатом или трикрезилфосфатом и содержащий небольшие добавки воска или стеаратов, наносит в расплавленном виде ( $150\text{—}170^\circ$ ) с помощью машин спец. конструкции, с производительностью  $\sim 6000$  книг в час. Л. Песин

**9854. Металлопластические композиции.** — (Les alliages metallo-plastiques.—), Ind. plast. mod., 1955, 7, № 9, 13—15 (франц.)

Металлопластические композиции, содержащие смолу, металлич. порошок и в случае необходимости р-ритель и пластификаторы, выпускают обычно в виде пасты. В качестве смолы часто применяют сополимер винилхлорида, винилацетата и двуслойной ненасыщ. к-ты, содержащий 0,5—1 вес. %  $\text{COOH}$ -групп, присутствие которых обеспечивает высокую адгезию к металлич. поверхностям. Металлопластические композиции, наряду с высокой адгезией, обладают хорошей хим. стойкостью, термостойкостью и применяются в качестве герметизирующих материалов для трубопроводов, лодок, кузовов автомашин, в нефтяной промышленности и т. д. Л. Песин

**9855. Необратимое действие нагревания на твердые органические изоляционные материалы.** Реймер (Das irreversible Wärmeverhalten fester organischer Isolierstoffe. Reimer C.), Kunststoffe, 1955, 45, № 9, 367—374 (нем.; реза. англ. франц., исп.)

Исследовались процессы термич. старения синтетич. пленочных материалов (триацетатной и полиамидной пленок, пластифицированного поливинилхлорида), бумаги из натровой целлюлозы, стеклотекстолитов на основе модифицированных маслом и чисто синтетич. (в том числе кремнийорганич.) смол. Старение каждого материала проводилось при трех различных т-рах, а время старения выбиралось таким, чтобы отчетливо можно было установить изменения, происшедшие в материалах. В процессе старения определялись прочность на разрыв, удлинение, потери в весе, число двойных переломов, электрич. прочность, зависимость удлинения от прилагаемого усилия и зависимость диэлектрич. потерь от т-ры для исходных и подвергавшихся старению материалов. Испытания производились с целью определения срока жизни изоляционных материалов при определенной т-ре и допустимой длительной рабочей т-ры для данного материала. Исследования необратимых процессов, происходящих при термич. старении изоляционных материалов, позволяют установить границы их применения без испытания их в электрич. машинах и аппаратах. Как показали опыты, для определения длительной допустимой рабочей т-ры материала необходимо возможно более подробно исследовать изменения свойств в процессе термич. старения. Триацетатную пленку, по данным испытаний, можно отнести к классу изоляции Ah (класс E по новому проекту классификации), а стеклотекстолиты и лаки на основе модифицированных маслом синтетич. смол. — к классу B; кремнийорганич. лаки обладают еще большей нагревостойкостью. Весьма важно, но и очень трудно установить допустимые пределы снижения свойств материала в процессе старения. Для назовой изоляции низковольтных электрич. машин снижение электрич. прочности допустимо, напр. до 8—10 кВ/мм. С. Шинкин

**9856. Найлон.** Литье под давлением и переработка на червячных прессах. Колвей (Nylon for extrusion and injection moulding. Kohlwey J. F.), Trans. and J. Plast. Inst. 1956, 2, № 55, 53—72 (англ.)

Описаны особенности конструкций прессов и литьевых машин.

**В. Гринблат**  
**9857. Контроль размеров шприцуемых пленок и кабельных покрытий.**— (Dimensional control in film and cable extrusion.—), Brit. Plastics, 1955, 28, № 3, 96—100 (англ.)

Непрерывный контроль толщины пленок, кабельных покрытий, бумаги и ткани в процессе их произ-ва (шприцевание или каландрирование) осуществляют, используя  $\beta$ -лучи. Принцип метода заключается в том, что испускаемые радиоактивным источником  $\beta$ -лучи, представляющие собой поток электронов, направляются на пленку или на покрытый материал, где частично поглощаются и отражаются, а частично проходят на другую сторону. Кол-во проходящих лучей зависит от толщины пленки. Источниками радиации служат  $Ti^{204}$  (срок службы 4 года),  $Sr^{90}$  ( $>10$  лет) и  $Ce^{144}$  (1 год). Изотопы наносят на металлич. пленку и защищают от повреждений тонкой металлич. сеткой. Изменения по толщине наблюдают по индикатору, либо регистрируют самопишущим прибором. Для определения толщины пленки, наносимой на бумагу или ткань, пользуются двумя последовательно расположенными приборами, из которых один служит для определения толщины подложки, а другой — подложки вместе с пленкой. Разность полученных значений определяет толщину пленки. Если замер толщины производится на вальке каландра, то источник радиоактивного излучения и ионизационная камера располагаются по одну сторону от пленки. Для определения толщины пленки в разных местах по ширине применяют либо несколько приборов, либо один прибор, перемещающийся по направляющей скобе вдоль по всей ширине пленки. Контроль диаметра (Д) кабеля производится посредством ролика, по которому пробегает кабель; сверху по кабелю скользит ползунок, который может перемещаться с изменением Д кабеля и вместе с роликом составляет часть электромагнитной цепи. По другому способу Д измеряют посредством шарнирных рычагов, касающихся кабеля сверху и снизу. Для определения среднего Д устанавливаются два датчика (для измерения вертикального и горизонтального Д) и спец. счетчик (показывающий сразу средний Д). Для определения концентрации сердечника кабеля и покрытия без разрушения кабеля применяют различные методы. Наибольшего внимания заслуживает емкостный метод с применением одного или двух шарнирных датчиков в зависимости от того, определяется ли концентрация в одном направлении или в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

**Е. Хургин**  
**9858. Термонары, манометры давления и предохранительные устройства, устанавливаемые на червячных прессах.** **Бернхардт** (Stock thermocouples, pressure gauges, and rupture disks for use on plastics extruders. **Bernhardt E. C.**), SPE Journal, 1955, 11, № 9, 25—28 (англ.)

Описаны конструкции термонар, манометров и предохранительных заглушек, устанавливаемых на червячных прессах с целью улучшения работы оборудования.

**Е. Пылаева**

**9859 К. Пластические массы.** **Госсо** (Les matières plastiques. **Gossot Jacques**, Paris, Dunod, 1953, 241 p., ill.) (франц.)

**9860 К. Промышленные клеи.** **Рива-Лаусе** (Les colles industrielles. **Riva-Lausse A.**, Paris, Dunod., 1956, 432 p., ill.) (франц.)  
 См. РЖХим, 1956, № 17, стр. 497

**9861 П. Получение полимеров** (Production of polymerization products) [Heraeus Ges., W. C., and deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler]. Англ. пат. 734948, 10.08.55

Полимеры получают полимеризацией, напр. в блоке, мономеров (винилацетата или метилметакрилата, стабилизированных гидрохиноном) или форполимеров, также в смеси с наполнителями, пигментами и модификаторами (сажей,  $ZnO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  и высыхающими маслами), в присутствии органич. S-содержащих катализаторов (I) и соединений типа  $X-Y^+$ , где X — галлоид, а также (необязательно) спиртов и солей тяжелых металлов, напр. Cu, и полимеров (метилметакрилат, метакрилат и бутилакрилат). В качестве I применяют соль толуолсульфиновой к-ты и диметиланилина или дибутиламина, N-метил- или N-этил-бис-(n-толуолсульфонметил)-амин, N-метил-бис-(амилсульфометил)-амин, ди-(n-толуолсульфонметил)-амин и n-толуолсульфонметил-(этилфенил)-амин.  $X-Y^+$  могут быть  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HJ$ , солянокислые соли K, Na, NH, Li, Sr, Ba, Ni, Mn, Sb,  $Cu^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ ,  $NH_4OH$ , монометил-, монобутил-, дибутил- и трибутиламина, мочевины, додецилазотомочевинны, изоамилазотомочевинны, дифениламина, n-аминодиметиланилина, пиридина, n-толуолсульфонметил-( $\alpha$ -пиридил)-амина, а также бромистые Li, K,  $NH_4$  и Sr. Из спиртов применяют  $C_2H_5OH$ ,  $C_2H_5ON$ ,  $C_3H_7OH$ ,  $изо-C_3H_7ON$  и глицерин. Полимеры применяют в качестве лаков, связующих, для пропитки тканей, в качестве тепло-, звуко- и электрич. изоляции, для изготовления оптич. устройств и формованных изделий.

**З. Нудельман**

**9862 П. Метод получения полимеров** (Process for the production of polymerization products) [Heraeus Ges., W. C., and Deutsche Gold- und Silber Scheideanstalt vorm. Roessler]. Англ. пат. 738628, 19.10.55  
 Органические мономеры (I) полимеризуют в присутствии катализатора, содержащего неорганич. соли сульфидных к-т (напр., Na-, K- или Mg-соли бензой-, n-толуол или октилсульфиновой к-ты) вместе с солью органич. оснований, напр. с солью серной, фосфорной, азотной, акриловой, метакриловой, муравьиной, малеиновой, павелевой, уксусной, трихлоруксусной или n-толуолсульфиновой к-ты и анилина, этиланилина, бензилметиланилина, n-толуидина, дифениламина, 4,4'-бис-(диметиламино)-дифенилметана, n-аминодиметиланилина, m-фенилдидамина, метил-, бутил-, бензил-, циклогексил-, дибутил-, бензилметил-, триэтил- и дифениламина, 2-диметиламинотиазола, 4,5-дизилилмидазола, бетаина, октилзотомочевинны и метилфенилэтаноламина. Можно также добавлять кислородсодержащие соединения ( $O_2$ , воздух, перекись n, n'-дихлорбензола), небольшое кол-во тяжелого металла, напр. Cu или его соли, и (или) спирт, напр.  $C_2H_5OH$ . Полимеризацию лучше вести в блоке в присутствии полимеров. I могут быть бутадиен, хлорбутадиен, фенилацетилен, стирол, винилхлорид, дивинилбензол, винилацетат, диаллилдигликолькарбонат, триаллиловый эфир циануровой к-ты, акриловая или метакриловая к-ты или их эфиры, амиды и нитрилы, напр. метилметакрилат, и кротоновая к-та. Метод может быть использован в зубопротезном деле.

**З. Нудельман**

**9863 П. Способ получения высокомолекулярных углеводородов.** **Арнольд, Херрик** (Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen mit hohem Molekulargewicht. **Arnold Herrick Ransom, Herrick Elbert Charles**) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. ФРГ 923425, 28.02.55  
 Высокомолекулярные углеводороды получают из CO и  $H_2$  нагреванием при 125—300° под давл.  $>200$  ат в присутствии вольфрамитов металлов в качестве катализаторов. В частности, указано: применение вольфрамитов Ni и (или) Co или смешанного катализатора вольфрамита-молибдита Ni, проведение р-ции в присутствии инертной органич. жидкости, напр. углеводорода (кислота), а также при 150—250° и давл. 500—5000 ат. Исходная смесь имеет молярное отношение



CO : H<sub>2</sub> = 1 : 2. 87 ч. ксилола, 5 ч. смеси додецилена с кислым фосфатом, 20 ч. вольфрамитом Ni и смесь, содержащую 2 моля H<sub>2</sub> на 1 моль CO, нагревают при 225° и 1000 ат; через 15 час. вновь вводят в автоклав смесь CO с H<sub>2</sub> до первоначального давления, нагревают до окончания р-ции, охлаждают и фильтруют. Твердую часть извлекают кипящим гептаном и осаждают горячий экстракт CH<sub>3</sub>OH, получая 0,8 ч. твердого полимера. При последующем извлечении кипящим ксилолом получают еще 1,85 ч. твердого полимера с т. пл. 133° и вязкостью 1,89 (0,1% р-р в тетрагидро-нафталине при 125°). Получаемые твердые полимеры имеют мол. в. > 26 000 и пригодны для получения нитей и пленок, обладающих высокой прочностью. В. Уфимцев

**9864 П. Способ получения смолообразных сополимеров** (Verfahren zur Herstellung von harzartigen Copolymerisaten) [Standard Oil Development Co.]. Пат. ФРГ 932634, 5.09.55

Способ получения сополимеров отличается тем, что смесь 45–55 вес. % одного или нескольких полимеров, содержащих 5–15 атомов C (бутадиен, винилцикло-гексен, гексадиен, изопрен, 2-метилпентадиен, дициклопентадиен), и 55–45 вес. % одного или нескольких алифатич. или циклоалифатич. моноолефинов, содержащих 3–20 атомов C (диизобутилен, но не изобутилен отдельно, додецилен, 2-метилпентен, *n*-бутен, 2-метилпентен), полимеризуют в присутствии катализатора Фриделя-Крафта при т-ре от 10 до –40° до превращения в полимер 60–89% мономеров. Катализатор (AlCl<sub>3</sub>) используют в виде р-ра в низкокипящем инертном р-рителе, напр., в галоидалкиле. К полимеризующей смеси добавляют разбавитель или охлаждающие р-ры (жидкий бутан, пропан, этан, CO<sub>2</sub>), имеющие т-ру кипения, близкую к т-ре полимеризации. Благодаря выделению тепла в процессе р-ции летучие продукты испаряются, непрерывно конденсируются в холодильнике, охлаждаются и возвращаются в реакционную смесь. Смесь равных кол-в бутадиена и диизобутилена и равного объема CH<sub>3</sub>Cl охлаждают при добавлении малых кол-в пропана до –21° и загружают в аппарат, снабженный обратным холодильником, охлаждаемым CO<sub>2</sub>. В смесь вводят 0,25 объемн. ч. (от смеси) р-ра AlCl<sub>3</sub> в C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl. Вводимое кол-во AlCl<sub>3</sub> составляет 2% от веса активных олефинов. В течение 30 мин. после введения катализатора выход сополимера с мол. в. ~ 3000 достигает 85%. Полученный р-р полимера пропускают через нагретый змеевик для удаления летучих и мастичируют при 180° в течение 1 часа с добавкой 0,5 вес. ч. P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>. На 100 вес. ч. минер. масла вводят 4 вес. ч. полимера и отфильтровывают P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>; получают смазочное масло, с хорошими характеристиками, по смазочным свойствам. Получаемые полимеры могут быть также использованы для изготовления прессконпозиций, лаков и в качестве добавок к каучукам. Приведены схемы установок.

В. Киселев

**9865 П. Усовершенствование литьевой композиции и способ ее получения** (Perfectionnements relatifs à une composition de moulage et à son procédé de préparation) [The Dow Chemical Co.]. Франц. пат. 1065382, 24.05.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 36, 8511 (нем.)]

К полимерам стирола, алкил- или хлорстирола или сополимерам этих в-в с другими виниловыми соединениями добавляют при 38° до или после полимеризации 0,5–4% (лучше 0,5–2%) бесцветного минер. масла, состоящего из насыщ. алифатич. углеводородов с т. кип. 200–600° и вязкостью 10–70 *сстокс*. В качестве масел применяют Liquid Paraffin Heavy, Fractal A, White Minerale Oil № 4695 или Eureka White Oil. Такие смеси обладают лучшей текучестью при формовании без ухудшения других свойств.

М. Альбам

**9866 П. Пластические сополимеры** (Plastic interpolymers) [Goodrich Co., B. F.]. Англ. пат. 734649, 3.08.55

Сополимеры получают периодич. или непрерывной полимеризацией 25–45 мол. % 1,3-бутадиена и (или) его гомологов (изопрена или диметилбутадиена), 35–60 мол. % дифтордихлорэтилена и 10–35 мол. % винилиденхлорида в водн. эмульсии, суспензии или в среде органич. р-рителя (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>), в присутствии катализатора полимеризации [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, перекиси бензоила, персульфата K, гидроперекисей кумила, *трет*-бутила, терпенов (также в смеси с восстанавливающими агентами, напр., полиаминами, сахарами, комплексами тяжелых металлов), или азосоединений, напр. динитрила, α, α'-азодизомасляной к-ты]. Эмульгаторами могут быть жирные или смоляные к-ты, аминные детергенты, алкил-, арил- и аларкилсульфонаты, -сульфаты или их смеси; суспендирующими в-вами — желатина, казеин, глина и поливиниловый спирт, один или с добавками небольших кол-в поверхностноактивных в-в. Можно добавлять также ингибиторы и (или) пластификаторы (диоктилфталат и -адипинат или трикрезилфосфат). Модификацию проводят CCl<sub>4</sub> или алкилмеркаптанами, напр. додецилмеркаптаном, и ксантогендисульфидом. Сополимеры могут применяться в качестве связующих, литьевых смол и для покрытий.

З. Нудельман

**9867 П. Сополимеры 1,3-бутадиена и 1,1-дифтор-2,2-дихлорэтилена** (Copolymers of 1, 3-butadiene and 1,1-difluoro-2,2-dichloroethylene) [Goodrich Co., B. F.]. Англ. пат. 729006, 27.04.55

Сополимеры, содержащие 30–50 мол. % связанного 1,1-дифтор-2,2-дихлорэтилена (I), получают полимеризацией (ПМ) смеси мономеров, содержащей 1,3-бутадиен и 35–65 мол. % I в блоке, р-ре, водн. эмульсии (эмульгатор — жирные или смоляные к-ты, аминные детергенты, алкил-, арил- или аларкилсульфаты или -сульфонаты), или суспензии (суспендирующее средство — желатина, казеин, глина или поливиниловый спирт). Катализаторами ПМ могут быть персульфат Na, перекись бензоила, гидроперекись кумила (II) или динитрил α, α'-азодизомасляной к-ты, а также окислительно-восстановительная система, содержащая II и Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> или тетраэтиленамин; в качестве модификаторов используют додецилмеркаптан, ксантогендисульфид или CCl<sub>4</sub>. Для прекращения ПМ на желаемой степени добавляют гидроксид или вызывают реакцию смеси в спирт. Сополимеры могут быть пластифицированы эфирными пластификаторами (дибутил-, диоктил- или диизооктилфталат, трикрезилфосфат, диоктиладипинат, дибутиловый или диоктиловый эфир себаценовой к-ты), которые можно механически смешивать с сополимером или вводить в эмульсию перед ПМ.

З. Нудельман

**9868 П. Способ получения фторсодержащих полимеров** (Verfahren zur Herstellung fluorhaltiger Polymerisationsprodukte. Schaff Rudolff, Kahrs Karl-Heinz) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 934309, 20.10.55

Отличающиеся повышенной термич. и хим. стойкостью F-или F + Cl-содержащие полимеры (димеры, высококипящие масла, воскообразные или твердые пластики) получают нагреванием в жидкой фазе соответствующих ненасыщ. соединений (напр., CF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>=CHF, CF<sub>2</sub>=CClF, CF<sub>2</sub>=CCl<sub>2</sub>, CClF=CClF, CH<sub>2</sub>=CHF и CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub> и их смесей, также в смеси с другими полимеризующимися ненасыщ. соединениями, в частности со стиролом, акрилонитрилом, акрилатами или метакрилатами) в присутствии содержащих F и (или) Cl низкомолекулярных насыщ. углеводородов (напр., CCl<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, CClF<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>F, C<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub> и т. п., в частности с

$\text{CCl}_4$  и (или)  $\text{CCl}_2\text{F}_2\text{CCl}_2\text{F}$  в смеси с  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  в отсутствие перекисей и воды, предпочтительно, и в отсутствие  $\text{O}_2$ . Р-цию проводят в автоклавах с внутренней облицовкой из нержавеющей стали или из серебра при  $t$ -ре 100—280° и давл. ~200 ат, предпочтительно при  $t$ -ре, находящейся между  $t$ -рой начала разложения галогидрированных насыщ. углеводородов и их критич.  $t$ -рой. Напр., в продукт  $\text{N}_2$  и вакуумированный автоклав из нержавеющей стали, емк. 0,5 л вводят сначала 100 г свежеперегнанного  $\text{CCl}_4$ , потом 100 г  $\text{CF}_2=\text{CClF}$ , нагревают до 175° и выдерживают 15 час. при этой  $t$ -ре и начальном давл. 38 ат, которое постепенно снижается до 18 ат. После охлаждения отгоняют  $\text{CCl}_4$  с водяным паром. Получают воскообразный продукт, который высушивают в вакуумном шкафу при 50°; выход 41 г.

Я. Кантор

**9869 П.** Усовершенствование способа гранульной полимеризации органических сложных эфиров, используемых для изготовления зубных протезов. Готлиб (Perfectionnement à la polymérisation en granules d'esters organiques pour la prothèse dentaire et moulages. G o t l i b A.). Франц. пат. 1057945, 11.03.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 25, 5912 (нем.)]

Гранульная полимеризация ненасыщ. органич. сложных эфиров (метилметакрилата и его смесей с другими сложными эфирами) производится путем перемешивания мономеров в водн. р-ре поливинилового спирта (I, 0,01—0,5%), растворимого в воде при всех  $t$ -рах и в присутствии мягчителя для I, напр. глицерина или гликоля ( $\geq 10\%$  от водн. р-ра), водн. эмульсии силиконовых масел (0,5%); одновременно разрушает пену), крахмала или картофельной муки ( $\geq 0,1\%$  от I). Соотношение мономеров к водн. фазе составляет 1:3—4. Р-цию проводят при 80—82°, а для получения особо высокомолекулярных полимеров при 70—75°. Отделение полимера центрифугированием и промывка производится по возможности с использованием теплоты полимеризации. Особо чистые полимеры применяют в смеси с мономерами для получения паст для протезов (зубы, части скелета).

М. Альбам

**9870 П.** Эмульсионная полимеризация виниловых соединений (Emulsion polymerization of vinyl compounds) [Lewis Berger and Sons Ltd]. Австрал. пат. 164264, 4.08.55

Виниловые мономеры сополимеризуют в водн. дисперсии с соединениями, содержащими остатки ненасыщ. жирных к-т, напр. с жирными к-тами, их эфирами или маслами, содержащими в кислотном остатке 16—24 атома С и 2—4 этиленовые связи, 2—3 из которых находятся в сопряженном положении. Полимеризацию проводят в присутствии перекисного инициатора и восстановителя.

Б. Киселев

**9871 П.** Метод полимеризации (Polymerization process) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 733093, 6.07.55

Графтполимеры акрилонитрила (I) получают полимеризацией в водн. среде одного I или его смеси с  $\leq 15\%$  других сополимеризующихся в-в (винилацетат, винилхлорид, эфиры акриловой или метакриловой к-т, напр. метилметакрилат, стирол, изобутилен и 2-винилпиридин) вместе с 5—40% водорастворимого органич. соединения, содержащего С—Н-связь и имеющего мол. вес  $> 1000$  (напр., поливиниловый спирт, поливинилсульфат, полиакриловая или полиметакриловая к-ты, полиметакриламид, полиэтиленоксид, крахмал, метиловый эфир целлюлозы и желатина) с последующим отделением полимера от водн. фазы, которая, вместе с промывными водами, может снова применяться для полимеризации. В качестве инициаторов применяют динитрил азодизомасляной к-ты, перекись бензоила,  $\text{H}_2\text{O}_2$  или персульфаты, а также окислительно-восстановительные пары, напр. персуль-

фат аммония и метабисульфит Na. Для получения легко фильтрующегося продукта водн. среда может содержать  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , а также  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}$  и разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Процесс может быть периодич. или непрерывным и дает полимеры, из которых можно получать волокна.

З. Нудельман

**9872 П.** Имидированные полиакриламиды. Минек, Кенйон (Imidized polyacrylamides. Minsk Louis M., Kenyon William O.) [Canadian Kodak Co. Ltd]. Канад. пат. 511765, 12.04.55

Патентуются имидированные полиакриламиды, содержащие 30—60 вес. % акрилимидных групп, 40—70 вес. % акриламидных групп и 5—20 вес. % связанных остатков акриловой к-ты, в частности, полиакриламиды с 42,3 или 55,6 вес. % акрилимидных групп, 43,9 или 32,1 вес. % акриламидных групп и соответственно 13,8 или 12,3 вес. % связанных остатков акриловой к-ты. Для повышения содержания имидагрупп в водорастворимых полиакриламидах и поли- $\alpha$ -метакриламидах до 25—70% водн. р-р полимера нагревают в присутствии  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , дихлоруксусной, щавелевой, винной, малоновой или п-толуолсульфоновой к-ты.

Я. Кантор

**9873 П.** Изделия из полиакрилонитрила. Ранс (Polyacrylonitrile articles. Rance G. H.). Австрал. пат. 164514, 25.08.55

Формованные изделия изготовляют коагуляцией водно-солевого р-ра полимера, содержащего  $\geq 85\%$  связанного акрилонитрила в молекуле полимера. Изделие в состоянии гидрогеля погружают в воду, находящуюся в контакте со слоем, содержащим по крайней мере один нерастворимый в воде ионообменный агент, способный связывать ионы соли, содержащейся в изделии, и замещать их в водн. фазе на ионы, обладающие меньшим растворяющим действием по отношению к полимеру. Обработку ведут до тех пор, пока содержание растворяющей соли в изделии не уменьшится в достаточной степени.

Ю. Васильев

**9874 П.** Способ получения сополимеров, затвердевающих на холоду (Procédé de production de copolymères durcissant à froid et produits en résultant) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1064481, 13.05.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 25, 5914 (нем.)]

Виниловые соединения полимеризуют с помощью перекисей в присутствии полиэфиров, содержащих третичный амин-филы  $\text{Y}(\text{CH}_2)_x\text{N}(\text{CH}_2)_x\text{Z}$  (R — арил, алкил или арацил, Y и Z — OH,  $\text{NH}_2$ , COOH и т.д. — целое число от 1 до 6), который применяют в кол-ве 0,01—25%. В качестве аминов используют ди-(оксизтил)анилин, -нафтиламин, -аминодифенил или N-(фенил-3-оксизтил- $\gamma$ -аминопропил)-амин. Напр., смесь (в вес. ч.) 73 адипиновой к-ты, 98 малеинового ангидрида, 74 фталевого ангидрида и 125 гликоля конденсируют до удаления 50% воды, к продукту добавляют 7,5 вес. ч. ди-(оксизтил)анилина и продолжают конденсацию при 200° до окончания выделения воды. Массу затем выдерживают при 200° и 15 мм рт. ст. добавляют 0,25 вес. ч. гидрохинона при 160° и 140 вес. ч. стирола при 110°, перемешивают 30 мин., прибавляют 2% перекиси бензоила и заливают в формы. Через 90 мин. материал удаляют из форм. Получается прозрачная нерастворимая масса.

М. Альбам

**9875 П.** Соплимеры винилдидецианида и винилхлорида. Фолт (Copolymers of vinylidene cyanide with vinylchloride. Folt Vernon L.) [The B. F. Goodrich Co.]. Канад. пат. 510354, 22.02.55

Для получения сополимера винилдидецианида и винилхлорида в закрытый сосуд помещают в присутствии инициатора (напр., перекиси  $o,o'$ -дибромбензоила) винилхлорид под уменьшенным давлением при  $t$ -ре  $< 0^\circ$  и постепенно доводят до атмосферного,

вводят в сосуд винилиденцианид, в кол-ве 5—45 мол. % (от всех мономеров). Смесь выдерживают при 30—80° в течение времени, достаточного для завершения полимеризации. Образующийся полимер имеет структуру  $-M_1-M_2(M_1-M_2)_x-M_1-M_2-$ , где  $M_1$ —группа винилиденцианида,  $M_2$ —группа винилхлорида и  $x$ —многозначное число. Применяемый винилиденцианид является жидкостью при  $\sim 20^\circ$  и твердым кристаллич. телом при  $0^\circ$  (чистый имеет т. пл. 9—9,7°) и способен мгновенно полимеризоваться при  $\sim 20^\circ$  при контакте с водой, образуя твердую, нерастворимую в воде смолу.

Ю. Васильев

**9876 П.** Усовершенствование способа сополимеризации стирола (Perfectionnements apportés à un procédé d'interpolymérisation du styrène et au produit en résultant) [The Dow Chemical Co.]. Франц. пат. 1061959, 16.04.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 36, 8510 (нем.)]

К р-ру 2—15 ч. каучукоподобного ненасыщ. полимера (сополимера бутадиена и стирола или акрилонитрила) в 98—85 ч. стирола добавляют 0,5—5 ч. одного или нескольких сложных эфиров высших жирных к-т (содержащих  $\geq 12$  атомов С и не имеющих сопряженных двойных связей) и алифатич. насыщ. спиртов с кол-вом атомов С  $\leq 7$ , нагревают р-р при 50—100° до полимеризации половины взятого стирола и выдерживают затем при 100—240°, причем  $\leq 10$  час. при  $t_{\text{ре}} > 175^\circ$ . В качестве эфиров высших жирных к-т применяют льняное, соевое масло, этиленгликольдистеарат, пропиленгликольдипальмитат, сорбитантетралаурат, этилпальмитат; вместо эфиров или вместе с ними можно применять свободные к-ты, напр. лауриновую, пальмитиновую, стеариновую или тетрадекановую. Получаются бесцветные, прозрачные полимеры с хорошим сопротивлением разрыву и высокой прочностью на удар. Для улучшения свойств полимеры можно валцевать при 100—200° в течение 5—30 мин., не допуская деформации. В некоторых случаях такая механич. обработка может производиться в процессе полимеризации, которую целесообразно проводить в присутствии органич. перекисей.

М. Альбам

**9877 П.** Растворение полимеров формальдегида.

Баркдолл, Мак-Доналд (Perfectionnements aux solutions de polymères de formaldéhyde. Barkedoll Archie E., Mac Donald Robert N.) [E. I. du Pont de Nemours and Cny.]. Франц. пат. 1088386, 7.03.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 55, 156—157 (франц.)]

Растворы высокомолекулярного полиоксиметилена (I) или линейных полимеров формальдегида получают, перемешивая I при 75—160° с р-рителями — фенолами или аралканами, напр., с фенолом, *n*-трет-бутилфенолом, *m*-крезолом, *o*-хлорфенолом и т. п. I получают полимеризацией мономерного формальдегида (полученного пиролизом полиоксиметилена) в диметиловом эфире при  $t_{\text{ре}}$  от —101 до —105° в присутствии трифенилфосфина, растворенного в простом диэтиловом эфире. После полимеризации I фильтруют, промывают эфиром и сушат.

А. Волохина

**9878 П.** Эмульсионная сополимеризация двуокиси серы и ненасыщенных органических соединений. Крауч, Коттен (Emulsion copolymerization of sulfur dioxide and unsaturated organic compounds. Crouch Willie W., Cotten Ernest W.) [Phillips Petroleum Co.]. Канад. пат. 519503, 13.12.55

Нормальный бутен и  $\text{SO}_2$  эмульгируют в воде, взятой в кол-ве 150—1000 вес. ч. на 100 ч. бутена и содержащей 0,03—0,6 вес. ч.  $\text{LiNO}_3$  (катализатор) и 1—10 вес. ч. ди-*н*-*н*-бутилнафталинсульфокислоты натрия (эмульгатор). Образующийся порошкообразный полимер выделяют из реакционной среды. Для получения

латекса 1 моль моноолефина ( $\leq 20$  атомов С) эмульгируют в 150—1000 вес. ч. (от олефина) воды в присутствии эмульгатора, не реагирующего с  $\text{SO}_2$ , вводят 1—5 моль  $\text{SO}_2$  и полимеризуют в присутствии катализатора до превращения в полимер  $\geq 50\%$  взятого олефина.

А. Жданов

**9879 П.** Способ получения твердых полимеров.

Шварц, Ропер, Стейнер (Verfahren zur Herstellung fester polymerer Produkte. Schwarz Michael Mojzesz, Roper Alec Norman, Steiner Herbert Max Emil) [Petrocarbon Ltd.]. Пат. ФРГ 930045, 7.07.55

Твердые полимеры получают из ароматич. соединений и ароматич. гетероциклич. соединений, состоящих не более чем из 2 шестичленных колец (если они состоят из 2 колец, то конденсированы в орто-положении) и содержащих в одном кольце 2  $\text{CH}_3$ -группы в пара-положении, пиролизом в паровой фазе при 700—1000° в течение  $\leq 10$  сек. с последующим охлаждением образовавшихся паров до  $t_{\text{ры}}$ , при которой полимер выделяется в твердом виде. Отличие способа состоит в том, что пиролиз производится в присутствии водяных паров при общем давл.  $\leq 200$  мм рт. ст., при 800—1000° в течение  $\leq 1$  сек., при парц. давлении паров полимеризуемого соединения  $\leq 10$  мм рт. ст. Особенно пригодны для пиролиза полиметилбензол с 2—6  $\text{CH}_3$ -группами в ядре (2 из них в пара-положении) или смесь полиметилбензолов; при этом пиролиз ведется преимущественно при 850—950° в течение 0,5—0,02 сек. Для подогрева паров пиролизуемого пара или смеси паров до  $t_{\text{ры}}$  пиролиза используется хотя бы частично тепло, выделяемое перегретым водяным паром. Напр., водяной пар с  $t_{\text{рой}}$  1050° и подогретые до 600° пары *n*-ксилола в молекулярном соотношении 19:1 пропускают через реакционную трубу с такой скоростью, что время пребывания паров в трубе составляет  $\sim 0,05$  сек. при  $t_{\text{ре}} \sim 950^\circ$  и давл.  $\sim 100$  мм рт. ст. Выходящие пары охлаждают до  $\sim 20^\circ$ ; осаждается губчатая масса, которую промывают бал., сушат и собирают полимер в виде хлопьев.

М. Альбам

**9880 П.** Смолы и способ их получения. д'Алельо (Résines polymériques et leur procédé de fabrication. d'Alélio Gaetano F.) [Koppers Co. Inc.]. Франц. пат. 1066034, 1.06.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 37, 8748—8749 (нем.)]

Эпоксидные смолы получают р-цией хлорэпоксидалкана, содержащего группу ф-лы  $\text{Cl}-(\text{C})_n-\text{C}-\text{C}-\text{O}$

с плавким продуктом конденсации альдегида с фенолом ф-лы  $(\text{HO})\text{C}_6\text{H}_4(\text{X})(\text{Y})$  (заместители в положении 1, 3, 5), где X и Y — H, алкил, или OH, *n*—целое число  $< 9$ , а свободные валентности эпоксидалкана связаны с атомами H или алкилами, имеющими  $< 8$  атомов С. Общее число атомов С в хлорэпоксидалкане должно быть  $\leq 10$ . Полученные смолы обладают повышенной устойчивостью к теплу и р-рителям, применимы для получения волокон, клеев, пропитывающих составов, прессовочных масс и могут добавляться к другим полимерам — полиаминам, производным целлюлозы и виниловым смолам. Напр., конденсируют 564 ч. фенола и 450 ч. 35%-ного водн. р-ра  $\text{CH}_2\text{O}$  в присутствии 600 ч. воды и 0,6 ч. щавелевой к-ты при 90° до отделения смолы. Удаляют в вакууме р-ритель, диспергируют смолу в 2000 ч. воды, содержащей 128 ч. NaOH, добавляют 300 ч. эпихлоргидрина при 70—80° и выдерживают 1 час при 85—100°. Полученная смола отверждается основным или кислым катализатором, напр. типа Фриделя-Крафца. Фенолоальдегидная смола может быть частично этерифицирована перед дальнейшей конденсацией.

Ю. Васильев



**9881 П.** Отверждаемая масса для литья на основе синтетической смолы (Masse de coulée durcissable a base de résine synthétique) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Франц. пат. 1065087, 20.05.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 30, 7098 (нем.)]

Высокомолекулярный сложный эфир с небольшим кол-вом полимеризующихся двойных связей смешивают с эпоксиной смолой в отношении от 2:10 до 20:10 и полимеризуют смесь в присутствии катализатора и в-ва, вызывающего образование пространственных структур. Напр., 10 ч. продукта р-ции 1 моля 4,4'-диоксидифенилметана и 2 молей эпихлоргидрина смешивают с 2—20 ч. полиэфира из 0,75—0,85 молей адипиновой к-ты, 0,25—0,15 молей малеиновой к-ты и 1 моля бутандиола и нагревают с перекисным катализатором (16 час., 125°). Можно также взять экимолекулярные кол-ва исходных смол, добавить 50—100% styrола (или эфира акриловой к-ты) и полимеризовать массу при нагревании. Полученные смолы применяют для покрытий и для склейки, напр. частичек Fe.

М. Альбам

**9882 П.** Бутилированные мочевиноформальдегидные смолы. Паркер (Butylated urea-formaldehyde resins. Parker Charles H.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 509204, 18.01.55

Для получения бутилированной мочевиноформальдегидной смолы смешивают сухие промежуточные продукты (II) конденсации мочевины с формальдегидом (диметилолмочевину) с небольшим кол-вом формальдегида и бутанола (I), взятого в кол-ве 0,1—1 моля I на 1 моль II, перемешивают при нагревании до получения гомогенного р-ра, после чего добавляют I, доводя общее кол-во его до ~1 моля на 1 моль II. Затем в смесь вводят кислый катализатор алкилирования и после окончания экзотермич. р-ции вновь добавляют I в кол-ве ≤ 90% теоретически необходимого для получения полного диэфира. Полученный продукт нагревают с обратным холодильником 1—4 часа для обезвоживания смолы, одновременно удаляя избыток I. Вязкость окончательного продукта регулируется соотношением исходных в-в, взятых для р-ции. Б. Киселев

**9883 П.** Реакционноспособная смола, получаемая при взаимодействии ароматического диизоцианата с водой, и способ ее изготовления. Орт (Potentially reactive aromatic diisocyanate-water resinous product and method of preparing. Orth George O., Jr) [Armour and Co.]. Канад. пат. 512209, 26.04.55

Реакционноспособную смолу получают при взаимодействии 1 моля ароматич. диизоцианата (толуилен-2,4-диизоцианата) с 0,1—0,9 молями (преимущественно 0,3—0,6 молями) воды в жидкой реакционной среде (напр., в пиридине), смешивающейся с указанными компонентами. Применяемое в качестве реакционной среды в-во состоит из атомов С, Н и N, ионизирует в присутствии воды по типу основания и содержится в реакционной смеси в кол-ве 0,1—10 молей на 1 моль диизоцианата. Получаемая смола отверждается без нагревания при смешении с водой с образованием неплавкого нерастворимого продукта. Б. Киселев

**9884 П.** Способ химического изменения обработанных формальдегидом полиамидов. Шлак, Кунц (Verfahren zur chemischen Veränderung von mit Formaldehyd umgesetzten Polyamidverbindungen. Schlack Paul, Kunz Karl) [Bobingen A.-G. für Textil-Faser]. Пат. ФРГ 917573, 6.09.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 17, 3983 (нем.)]

Способ хим. изменения обработанных СН<sub>2</sub>O полиамидов отличается тем, что полиамиды в формованном или неформованном состоянии обрабатывают щел. р-рами или парами до изменения растворимости; обработка формованных изделий производится до ориентации или в таких условиях, когда изделия находятся

в сильно растянутом состоянии; обработку щелочами можно производить также в присутствии катионоактивных в-в, а обрабатываемые изделия могут содержать соли аминов. Растворимость полиамидов, повысившаяся в результате первоначального присоединения СН<sub>2</sub>O, в результате обработки щелочами вновь уменьшается в большей или меньшей степени, а в некоторых случаях теряется полностью. Напр., метилольное производное смешанного полиамида из адипиновокислого тетраметилэнддиамина и ε-капролактама обрабатывают (3 час., 50°) 5%-ным водн. р-ром NH<sub>3</sub>, в результате чего полимер теряет растворимость в метаноле. Нагретые р-ры метилолполиамидов в метаноле можно непосредственно формовать в нагретых осадительных ваннах, содержащих сильные щелочи, напр. смеси гидроокисей и ацетатов щел. металлов. Получаемые продукты применяют для защиты поверхности дерева, металлов и стройматериалов, для получения искусств. кожи и в текстильной пром-сти.

М. Альбам

**9885 П.** Способ концентрирования раствора синтетического линейного полиамида. Фоулдс, Роско (Způsob zahušťování roztoku syntetického lineárního polyamidu. Foulds Robinson Percy, Roscoe William Hilton). Чехосл. пат. 83104, 29.12.54

Патентуется способ концентрирования р-ра синтетич. линейного полиамида в HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> или H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> добавлением солей тех же к-т в кол-ве, достаточном для разделения р-ра на два слоя. Верхний слой с более высокой конц-ней полиамида отделяют. 10 г синтетич. линейного полиамида с т. пл. 248°, полученного из гексаметилендиамина и адипиновой к-ты, по англ. пат. 474999, растворяют в 100 мл 45%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В тот же р-р вводят 7,54 г безводн. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Верхний слой объемом 56 мл содержит 9,5 г полиамида (17 г в 100 мл) и 2,02 г Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Нижний слой объемом 57 мл содержит 5,25 г Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0,3 г полиамида. Ю. Васильев

**9886 П.** Синтетические полимеры и способ их получения. Сигер, Мэстин (Polymères synthétiques et procédés destinés à leur préparation. Seeger Nelson V., Mastin Thomas G.) [Wingfoot Corp.]. Франц. пат. 1043008, 5.11.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 29, 6869—6870 (нем.)]

Патентуется способ получения высокополимеров взаимодействием полиизоцианатов и соединений, содержащих несколько групп с активным атомом Н, напр. СО—NH—, мочевиновую, карбаминную, ОН—СООН-или аминогруппу. Для р-ции применяют полиизоцианаты (дифенил-4,4'-, толуилен-2,4-, нафтилен-1,5-диизоцианат, гексаметилендиизоцианат), содержащие хотя бы одну активную NCO-группу и, по крайней мере, одну неактивную группу NCO, разлагающиеся при 100—150° с образованием активной NCO-группы. Такие в-ва получают в результате р-ции полиизоцианатов с третичными спиртами, вторичными ароматич. аминами, меркаптанами, лактамами, имидами, монофенолами, соединениями с енолизующимся атомом Н, дифениламино, фенил-β-нафтиламино, имидами янтарной или фталевой к-ты, трет-бутиловым или трет-амиловым спиртами, диметилэтилкарбинолом, ацетоксусным и малоновым эфирами, моно-α-фенилэтилфенолом, ε-капролактоамом, меркаптобензотиазолом. Напр., 83,5 г меркаптобензотиазола растворяют в 600 мл метилэтилкетона; отдельно растворяют 177 г дифенил-4,4'-диизоцианата в 1 л метилэтилкетона, оба р-ра смешивают, добавляют еще 400 мл метилэтилкетона и получают твердый коричневый осадок (I). В качестве соединений с несколькими группами, содержащими активный атом Н, применяют, напр., соединения с несколькими ОН-группами (весь гомологич. ряд от этиленгликоля до додекаметиленгликоля,

N,N-диэтаноланилин, глицерин и его моноэфиры, сорбит, триэтаноланилин, соединения с несколькими  $\text{NH}_2$ -группами (гомологич. ряд от этилендиамина до додекаметилендиамина пиперазин, *n*-фенилендиамин, бензидин), поликарбоновые к-ты (малоновую, янтарную, винную, дифеновую, изо- и терефталевую, трикарбаллиловую и подиакриловую), аминоспирты (этаноланин), аминокислоты (глицин, аминопропионовую, капроновую, -нонановую и -ундекановую), оксикарбоновые к-ты и полиэфиры, полиэфирамиды, модифицированные полиэфиры и полиэфирамиды с концевыми  $\text{OH}$ -,  $\text{COOH}$ - и  $\text{NH}_2$ -группами. Смесь (в ч.) 3515 адипиновой к-ты, 1064 этиленгликоля и 869 пропилен-1,2-гликоля нагревают при  $130-160^\circ$  до отгонки основного кол-ва воды, повышают  $t$ -ру до  $200^\circ$  и выдерживают в токе  $\text{N}_2$  при 20 мм рт. ст. Через 23,5 час. получают мягкий, белый воскоподобный продукт, 2270 ч. которого обрабатывают 280,3 ч. дифенил-4,4'-диизоцианата при  $120^\circ$ . Продукт  $r$ -ции через 10 мин. выливают в чашку, покрытую карнаубским воском, и выдерживают 8 час. при  $130^\circ$ . Получается эластичная масса с  $t$ . размягч.  $186^\circ$ . 100 ч. этого продукта смешивают с 9,45 ч. I и формуют в прессе (70 мин. при  $150^\circ$ ). Полученные эластичные материалы применяют в качестве заменителей каучука при изготовлении покрышек, шлангов, подошв, обкладок. М. Альбам

**9887 П.** Продукты из смешанных эфиров гликолей и гликольуретанов и способ их получения (Produits dérivés d'esters mixtes des glycols et d'uréthanes de glycols et procédé pour l'obtention de ces produits) [Soc. An. des manufactures des glaces et produits chimiques de St-Gobain, Chauny et Cirey]. Франц. пат. 1055209, 17.02.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 30, 7099 (нем.)]

Смолы получают взаимодействием эквимолекулярных кол-в диизоцианатов и смешанных эфиров гликолей и гликольуретанов с первичной или вторичной аминогруппой ф-лы  $\text{HO}\cdot\text{CH}(\text{R}^2)\cdot\text{CH}_2\text{OOC}\text{R}^3\cdot\text{COORCOCON}\cdot\text{NR}'(\text{R}')\text{R}^2$  — N или одновалентный алифатич. радикал, R — 2-валентный алифатич. радикал,  $\text{R}^3$  — любой 2-валентный радикал. R 247 с этиленгликольуретан-этиленгликольмалеината добавляют при постепенном повышении  $t$ -ры от  $80$  до  $90^\circ$  174 с толуиленизоцианата и выдерживают 15 час. при  $100^\circ$ . Получается коричневая прозрачная смола ( $t$ . размягч.  $90^\circ$ ,  $t$ . пл.  $\sim 130^\circ$ ,  $t$ . разл.  $\sim 200^\circ$ ), применяемая для получения клеев и лаков. М. Альбам

**9888 П.** Производство полиорганосилоксанов (Manufacture of organopolysiloxanes) [Farbenfabriken Bayer]. Англ. пат. 722441, 26.01.55 [Rubber Abstrs, 1955, 33, № 5, 205 (англ.)]

Полиорганосилоксаны получают из органогаалоидосилоанов (напр., из смеси метилхлорсиланов) при  $r$ -ции с соединениями (I), содержащими спиртовую или фенольную  $\text{OH}$ -группу, в присутствии карбоновых к-т (II). Соотношения компонентов таковы, что на каждый  $g$ -атом галоида приходится  $\geq 0,5$  экв I и 0,5 экв II, или же  $< 0,5$  экв I и  $\geq 0,5$  экв II (по отношению к I) кол-во II. Процесс осуществляют в реакторе, куда загружают органогаалоидосилоаны и регулируют скорость  $r$ -ции подачей остальных компонентов так, что какого-либо спец. охлаждения не требуется. А. Жданов

**9889 П.** Метилсилоксановые эластомеры, содержащие связанные с атомом Si винильные радикалы. Мареден (Methyl silicone elastomers containing Si-bonded vinyl radicals. Marsden James) [Canadian General Electric Co.]. Канад. пат. 512472, 3.05.55

Вулканизирующийся твердый эластомер представляет собой полисилоксан, замещ. метильными и винильными радикалами, так, что общее число углеводородных ра-

дикалов составляет 1,95—2,00 на 1 атом Si, а 0,18—2% атомов Si содержат в качестве заместителя  $\geq 1$  винильной группы. Для получения сырой смеси в эластомер вводят наполнитель или же смешивают высоковязкий жидкий полисилоксан указанного состава с наполнителем и небольшим кол-вом перекиси бензоила. А. Жданов

**9890 П.** Высыхающие на воздухе кремнийорганические композиции, содержащие эфиры титановой кислоты. Кин (Air-drying organosilicon compositions containing a titanic acid ester. Kin Myron) [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2721855, 25.10.55

В составе композиции находится растворимый в бzl. полимер, содержащий на каждый атом Si 0,9—1,5 одновалентных углеводородных радикалов и 0,1—1,5 алкоксигрупп; атомы Si в полимере находятся главным образом в составе группировок  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , но в цепи полимера могут находиться также группы  $\text{Si}-\text{Si}$  или  $\text{Si}-\text{R}-\text{Si}$  (R — 2-валентный углеводородный радикал). Композиция содержит также растворимый в бzl. эфир титановой к-ты и алифатич. спирта, имеющего  $< 20$  атомов C, в кол-ве, соответствующем 0,02—1,5 вес. % Ti в композиции. А. Жданов

**9891 П.** Органосилолаты четвертичных аммониевых оснований, способ обработки ими силикатных материалов и получаемые предметы. Айлер (Quaternary ammonium organo silanolate, process of treating a siliceous material therewith and product thereby. Iler Ralph K.) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2721812, 25.10.55

Поверхность стекла обрабатывают водн. дисперсией органосилолатов четвертичных аммониевых оснований, имеющих 1—2 четвертичных атома N на 1 атом Si и содержащих  $\leq 2$  углеводородных радикалов ( $\leq 8$  атомов C в каждом), связанных с каждым атомом Si. В составе органосилолата находится также атомы Si, соединенные не менее чем с одним алифатич. ненасыщ. кремнийорганич. радикалом. Ион аммониевого основания содержит 4 заместителя, каждый из которых имеет в прямой цепи  $\leq 5$  атомов C, так, что общее число атомов C всех 4 заместителей  $\leq 16$ . Обработанную поверхность нагревают для улетучивания аммониевого основания. А. Жданов

**9892 П.** Получение силоксанов, содержащих карбоксигруппы. Соммер (Preparation of siloxanes containing carboxy groups. Sommer Leo H.) [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2721856, 25.10.55

Подвергают сгидролизу смесь  $v$ -в ф-лы  $\text{XOC}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{X}$  и  $\text{R}_m\text{SiX}_{4-m}$  при  $t$ -ре  $< 50^\circ$ . В ф-лах R — одновалентный углеводородный радикал, не содержащий тройных связей, X — Cl или алкоксигруппа,  $n = 2-5$ ,  $m = 0-3$ . А. Жданов

**9893 П.** Синтетические линейные полимеры, содержащие кремний. Спек (Synthetic linear condensation polymers containing silicon. Speck Stanley Brooke) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2722524, 1.11.55

Для получения полимера, способного в расплавленном состоянии образовывать нити при прикосновении и вытягивании палочкой, подвергают конденсации смесь дифункциональных соединений (спиртов, аминов, карбоновых к-т или их производных, способных образовывать эфиры или амиды) в таких условиях, что образуется линейный полимер типа полиамида или полиэфира. Отличие способа состоит в том, что по крайней мере один из реагирующих компонентов содержит группу ф-лы  $-\text{R}^2-\text{Si}(\text{R}^1)\text{R}^3-$ , где R и  $\text{R}^1$  — одновалентные углеводородные радикалы и  $\text{R}^2$  и  $\text{R}^3$  — 2-валентные ароматич. или циклоалифатич. радикалы. А. Жданов

9894 П. Способ получения модифицированных силиконами композиций из асфальтовых отходов и асбеста. Кит (Process of preparing silicone modified asbestos-asphalt cutbacks. Keith John W.) [Texaco Development Corp.]. Канад. пат. 519048, 29.11.55

Небольшое кол-во (1 : 1000 000) жидкого полидиалкилсилоксана (полидиметилсилоксана) смешивают с асфальтом, добавляют асбест и тщательно перемешивают при  $\sim 20^\circ$  для удаления воздуха. А. Жданов

9895 П. Алкидные смолы, модифицированные кремнийорганическими соединениями (Organosilicon modified alkyd resins) [National Research Development Corp.]. Англ. пат. 736953, 14.09.55

Смолу получают при р-ции 1—4 молей янтарной или себадиновой к-ты с 1—9 молями кремнийорганич. соединения, содержащего  $\geq 3$  ОН-групп, напр. с силантриолами  $\text{RSi}(\text{OH})_3$  (R — одновалентный углеводородный радикал), с продуктами взаимодействия  $\text{RSi}(\text{OH})_3$  и (или)  $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  с многоатомными спиртами, или с промежуточным продуктом р-ции силиксана, (содержащего  $\geq 2$  реакционноспособных ОСна-групп), многоатомного спирта и жирной к-ты, причем спирт и силоксан, взятые для получения промежуточного продукта, суммарно содержат  $\geq 5$  реакционноспособных групп. В случае применения трехатомных спиртов (глицерина, триметилолпропана), их применяют в кол-ве 1—5 молей на 1—3 моля всех кислотных составляющих конечной смолы. В промежуточный продукт можно вводить дополнительное кол-во многоатомных спиртов и фталевый ангидрид (последний в кол-ве  $\leq 1$  моля на каждые 2,5 моля кислотных составляющих конечной смолы). В промежуточном продукте содержание силиксана составляет 20—90 вес. % от всей, образующей смолу смеси. Р-цию проводят при 150—220°. Полученную смолу можно модифицировать изоцианатами, в кол-ве 30—100 вес. ч. последних на 100 ч. смолы. Напр., смесь себадиновой и янтарной к-ты, фталевого ангидрида, глицерина и продукта р-ции диметилтрифенилтрисилоксана, глицерина, 12-оксистеариновой к-ты и 2-этилгекзиновой к-ты нагревают при 185° в атмосфере  $\text{N}_2$ ; полученную вязкую жидкость обрабатывают толуольным р-ром м-толулендиизоцианата на холоду или при 60°. Полученные продукты (в которые можно вводить тонкодисперсные наполнители —  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , каолин, серный цвет) используют для изготовления пенопластов, сотовых конструкций, в качестве лаков или клеев. А. Жданов

9896 П. Способ получения смешанных кремнийорганических полимеров. Спейер (Verfahren zur Herstellung von Organosilicium-Mischpolymerisaten. Speier John Leopold) [Dow Corning Corp.]. Пат. ФРГ 938879, 9.02.56

См. англ. пат. 737230, РЖХим, 1957, 2540.

9897 П. Получение сульфатов гидроксилированных полибутадиенов. Джонс (Sulfation of hydroxylated polybutadienes. Jones Rufus V.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2714605, 2.08.55

Гидроксилированный полибутадиеп обрабатывают комплексом  $\text{SO}_3$  и органич. соединения в присутствии р-рителя (третичного амина); при р-ции происходит образование сульфатов по ОН-группам гидроксилированного полибутадиепа. Ш. Шалавина

9898 П. Способ получения продуктов реакции эфиров титановой кислоты с высокомолекулярными соединениями, содержащими гидроксильные группы (Process of producing reaction products of titanate acid esters with high molecular weight compounds containing hydroxyl groups) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Англ. пат. 734114, 27.07.55

Способ состоит в том, что ОН-содержащие соединения с мол. в.  $\geq 500$  обрабатывают стабильными ком-

плексами эфиров титановой к-ты, получаемыми из оксикетонов, оксальдегидов или кето-енольных таутомеров и тетрагалогенидов Ti или эфиров титановой к-ты. В результате р-ции образуются поперечные сшивки между цепями полимера и последний теряет растворимость в обычных органич. р-рителях. В качестве полимеров используют ацетил- и нитроцеллюлозу или другие производные целлюлозы, полиэфиры (напр., из адипиновой к-ты и триметилолпропана, этиловый эфир полиглюкозы и других сахаров или, напр., поливинилформаль). Комплексные соединения Ti получают из титановой к-ты, ее эфиров или галогенидов Ti и диациетонового спирта,  $\beta$ -кетобутанола,  $\beta$ -оксипропиоальдегида, ацетоуксусного эфира, диацитила, ацетилацетона, или поливинилметилкетона, обычно перэтерификацией при  $\sim 20^\circ$  или повышенной т-ре. Смешение производных Ti с полимерами производят обычно в р-ре, который затем используют для соответствующей цели. Р-ция завершается после удаления р-рителя, причем полимер (напр., в виде пленки, волокна и т. п.) переходит в нерастворимую форму. Напр., продукт, полученный при перэтерификации тетрабутилтитаната и диациетонового спирта, смешивают с р-ром нитроцеллюлозы в смеси бутанола, бутил- и этилацетата. После испарения р-рителя образуется прозрачная нерастворимая пленка. Аналогичные результаты получают при нанесении покрытий из р-ра смеси полиэфира (из адипиновой к-ты и триметилолпропана, содержание ОН-групп 10%) и продукта перэтерификации тетрапропилтитаната и ацетилацетона. А. Жданов

9899 П. Металлоорганические соединения. Кьюминс, Мак-Несби (Metallo organic compounds. Kumins Charles A., McNesby James R.) [Interchemical Corp.]. Канад. пат. 518781, 22.11.55

Способ получения высокомолекулярного комплексного соединения Fe состоит в том, что  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  обрабатывают в органофильной-гидрофильной среде при нагревании в-вом ф-лы  $\text{R}'\text{OR}''$ , где  $\text{R}'$  — H или  $\text{NH}_4$  и  $\text{OR}''$  — кислотный остаток или остаток жирной к-ты, содержащей  $\geq 4$  атомов C, напр., остаток миристиновой к-ты, нафтеновых или жирных к-т касторового масла. В получаемом полимере содержится  $\leq 1$  ОН-группы (на каждые 3 атома Fe), незамещ. кислотным остатком. А. Жданов

9900 П. Способ получения смол и пластмасс из экстрактов, образующихся при селективной очистке минеральных масел. Таузент, Фреденхаген (Verfahren zur Herstellung harzartiger Körper und Kunststoffe aus Selektivextrakten der Mineralölraffination. Taudent Max, Fredenhausen Hellmut) [Polyplast Ges. f. Kautschukchemie m. b. H.]. Пат. ФРГ 883355, 20.06.55

Способ состоит в том, что экстракты, получаемые при селективной очистке минер. масла, обрабатывают  $\text{HNO}_3$  при нагревании. Для этой цели, в частности, применяют выделенную перегонкой невисыхающую фракцию экстракта. До или после обработки  $\text{HNO}_3$  в экстракт можно вводить при нагревании хлорированные углеводороды, особенно поливинилхлорид. Избыточную  $\text{HNO}_3$  удаляют нагреванием продукта р-ции при т-ре  $\geq 125^\circ$ . Напр., 100 ч. фуфурьольного экстракта обрабатывают 60 ч. 98%-ной  $\text{HNO}_3$  при 90°. По окончании р-ции нагревают осторожно до 140° до прекращения вспенивания. Получается красно-коричневая хрупкая смола, не содержащая к-ты, которую растворяют в ксилоле и вводят в качестве пигментов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZnO}$ . Смолы используют для произ-ва гидроизоляции подземных сооружений и как антикоррозионные покрытия. М. Альбам

9901 П. Способ облагораживания необработанных простых эфиров целлюлозы. Нейрот, Бартен-



**Хейер** (Verfahren zur Veredlung roher Celluloseäther. Neuroth Hermann, Barthenheier Jakob) [Kalle & Co. Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 926843, 25.04.55

Сырые простые эфиры целлюлозы (особенно эфирокислоты) после этерификации для очистки от солей и свободной щелочи обрабатывают аминосульфокислотой или солями аминосульфокислоты и летучих оснований. Напр., целлюлозогликолевокислый натрий, содержащий ~3% NaOH, смешивают с эквимолекулярным кол-вом аминосульфокислоты. Нейтрция заканчивается быстро, в зависимости от интенсивности перемешивания. Полученный продукт растворяют в воде, и из р-ра отливают пленки. При нагрузке 2,8 кг пленки толщиной 0,12 мм имеют удлинение 18%. Аналогичные пленки из того же материала, но нейтрализованного HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, имеют удлинение 7% при нагрузке 3 кг.

Р. Нейман

**9902 П.** Производные углеводов и способ их получения. Гейвер, Лейжер, Томас (Carbohydrate derivatives and processes of forming them. Gaver Kenneth M., Lasure Esther P., Thomas Levi M.) [The Kever Starch Co.]. Пат. США 2725362, 29.11.55

Способ произ-ва нерастворимого водостойкого продукта на основе высокополимерных производных углеводов, обладающего свойствами термореактивной смолы, заключается во взаимодействии альдегидов с высокомолекулярным полисахаридом, имеющим в качестве заместителей NH<sub>2</sub>-группы, равномерно распределенные по цепи и связанным с вторичными атомами С звеньев моносахаридов. Замещ. полисахарид получают обработкой не подвергающихся диализу высших полисахаридов соединениями, содержащими в алкильном радикале ≤ 4 атомов С и имеющих множество амидо-или аминогрупп, при 80–115° в среде неводн. р-рителя для алкиламидов, с т. кип. > 80°. В результате р-ции выделяется аммиак и образуется замещ. полисахарид.

В. Киселев

**9903 П.** Способ получения лигнинных смол из щелочных растворов лигнина. Мюллер (Verfahren zur Herstellung von Ligninharzen aus alkalischen Ligninlösungen. Müller Hans Fr.) [Institut International Financier]. Пат. ФРГ 936064, 1.12.55

Перед осаждением к-тами лигнина (I) из его щел. р-ров к последним прибавляют в-ва фенольного характера, напр. сырые фенолы, фракции каменноугольной смолы или других смол, содержащих фенолы или щел. экстракты из этих смол после удаления нейтр. составных частей. Осаждение I производится при т-рах и конц-ях, обеспечивающих выпадение жидкой лигнинной смолы (ЛС), причем для осаждения применяют как сильные, так и слабые минер. к-ты; в последнем случае необходима дополнительная обработка выпавшей ЛС сильной к-той. При осаждении I SO<sub>2</sub> используют щел. р-ры I с конц-ей 25–50%. Применяя для осаждения SO<sub>2</sub>, можно получать различные фракции ЛС, причем сначала осаждают при повышенной т-ре, пропуская через р-р I SO<sub>2</sub>, оставшийся после отделения ЛС р-р концентрируют и осаждают SO<sub>2</sub> при более низкой т-ре, причем в последних стадиях осаждения пропускание SO<sub>2</sub> производят под давлением. 1810 г щел. р-ра I, содержащего 310 г I из освобожденного от извест. сульфитного щелока, смешивают с 150 г сырого крезола и при 70° пропускают SO<sub>2</sub> до нейтр-ции, причем т-ра падает до 60°. Выделившуюся расплавленную ЛС отделяют от р-ра, который охлаждают до 15°, пропускают SO<sub>2</sub> до pH 3–3,5; обе фракции ЛС объединяют и обрабатывают разб. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при размешивании до pH 4. Получают ЛС коричневого цвета с т. пл. 50°.

Ю. Вендельштейн

**9904 П.** Способ получения термореактивной конденсационной смолы из сульфитного щелока. Сюссенгут, Цинерт (Verfahren zur Herstellung eines harzartigen, hitzehärtbaren Kondensationsprodukts aus Sulfitablauge. Süßenguth Otto, Zienert Gertrud) [Bakelite G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 921776, 30.12.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 29, 6868 (нем.)]

Способ получения термореактивной смолы отличается тем, что сульфитный щелок кипятят со щелочью, сильно подкисляют и снова кипятят до осаждения смолообразной, при низких т-рах твердой массы, которую после промывки и сушки смешивают с ускорителем отверждения, напр. гексаметилентетрамин. Кипячение со щелочами может производиться при прибавлении фенолов, а кипячение с к-тами — при прибавлении альдегидов или кетонов. 400 ч. лигнинсульфокислого Na, растворенного в 650 ч. воды, кипятят в течение 1 часа с 150 ч. 45%-ного NaOH, а затем еще 15 мин. с 136 ч. конц. HCl. Выпавшую смолу промывают водой. Смолу нерастворима, способна к отверждению при действии гексаметилентетрамина и может перерабатываться в прессматериалы.

М. Альбам

**9905 П.** Способ полимеризации диолефинов. Гинно (Verfahren zur Polymerization von Diolefinen. Guinot Henri Martin) [S. A. Les Usines de Melle]. Пат. ФРГ 925912, 31.03.55

Способ полимеризации диолефинов (особенно бутадиена или его производных) отличается тем, что в качестве катализаторов применяют перекиси производных диоксана, в которых атомы С, связанные с атомами О, попарно соединены между собой простой или двойной связью, или посредством насыщ. или ненасыщ. алифатич. или ароматич. радикала, а остающиеся валентности атомов С могут быть заняты атомом Н или алифатич. или циклич. углеводородным радикалом. Так, напр., катализаторами могут быть перекиси 1,4-диметил- или симм-тетраметилдиоксана. В качестве катализаторов применяют также перекиси производных

диоксолоана с группой  $\text{—C—O—C—O—C—}$ , у которых

оба концевых атома С связаны между собой или непосредственно через простую или двойную связь, или посредством алифатич. или циклич. радикала, а остающиеся валентности атомов С могут быть заняты атомом Н или любым из органич. радикалов того же вида, что и у производных диоксана. Полимеризация производится при 20–100°. Напр., в эмульсию 300 мл бутадиена в 50 мл р-ра желатинизатора, содержащую 1% мыла на основе пальмитиновой к-ты, вносят 2 мл 1,4-диметилдиоксана, поглотившего 15-кратный объем О<sub>2</sub> под действием солнечного света в течение 30 дней. После 100 час. стояния на холоду 80% взятого бутадиена полимеризуется с образованием каучукоподобной массы.

М. Альбам

**9906 П.** Мягчители, агенты набухания и желатинизирующие вещества (Softening swelling and gelatinizing agents) [Henkel & Cie, Ges.]. Англ. пат. 730393, 25.05.55

Смолы, получаемые при полимеризации одного или нескольких мономеров, содержащих группу CH<sub>2</sub>=C (напр., винилхлорида, винилацетата, винилакиловых эфиров, винилакиловых тиоэфиров, виниламинов, винил- и дивинилацетилена, винилакилкетонов, производных акриловой и метакриловой к-т, стирола, бутадиена, изопрена и изобутилена) пластифицируют N, N-дизамещ. амидами ненасыщ. жирных к-т, содержащих ≥ 12 атомов С, в случае необходимости с добавкой других пластификаторов, напр. диакрилата диэтиленгликоля. В качестве дизамещ. амидов используют N, N-диэтил- или N-этил-N-циклогексиламид, пи-

периодид или морфолид олеиновой к-ты, или N, N-диэтиламин жирных к-т спермацетового масла. Пластифицированные смолы применяют для покрытия проводов или, в смеси с наполнителями, в качестве покрытий для пола.

А. Жданов

9907 П. Сульфоны производных двусосновых кислот как пластификаторы для поливинилхлорида. Эмерсон, Хеймш (Dicarboxylic sulfones as plasticizers for vinyl chloride polymers. Emerson William S., Heimsch Robert A.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2730512, 10.01.56

Композиция содержит поливинилхлорид или сополимер,  $\geq 70\%$  винилхлорида и  $\leq 30\%$  ненасыщ. мономера и пластификатор — карбалкоксибензил-карбалкоксиметилсульфон ф-лы  $\text{ROOCC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{COOR}$ , в котором каждая алкоксигруппа (OR) имеет 4—8 атомов C [напр., 4 карбо-(2-этил-гексил)оксибензил-карбо-(2-этилгексил)оксибензилсульфон, (I)], в кол-ве 5—50% от веса композиции. Напр., к 145 г карбометоксибензил-карбометоксиметилсульфида (полученного при р-ции 4-(хлорметил)-бензоилхлорида и тиоликолевой к-ты и этерификацией образовавшегося 4-карбоксибензил-карбоксиметилсульфида метанолом) и 500 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  добавляют в течение 10 мин. 20 мл 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Т-ра при введении поднимается до 54°, после чего вводят еще 180 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$  в течение 40 мин., т-ра поднимается до 105°, но через 10 мин. падает до 90° и держится на этом уровне в течение 45 мин. К смеси добавляют 1 л воды, охлаждают выпавшие кристаллы, отфильтровывают и перекристаллизуют из метанола. Получают 163 г (81,7% теор.) 4-карбометоксибензил-карбометоксиметилсульфона (II), с т. пл. 104,5—105°. I получают перэтерификацией P-2-тиоглуксанола в присутствии *n*-толуолсульфоновой к-ты. Неперегоняющаяся ( $>155^\circ/0,25$  мм.) жидкость. Выход 89,8% теоретического. Ю. Васильев

9908 П. Способ облагораживания высокомолекулярных полиамидов. Робен (Procédé pour l'amélioration des superpolyamides. Robin Jean) [Cie Française des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1086336, 11.02.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 55, 156 (Франц.)]

В качестве пластификаторов для высокомолекулярных полиамидов применяют в небольших кол-вах (0,01—1%) диацилированные производные диаминного типа бензидина ф-лы:  $[\text{RCONHC}_6\text{H}_4]_2$ , в которых бензольные ядра могут иметь заместители (галогиды, алкильные или алкоксильные группы; R — алкил, арил, аралкил или циклоалкил). Эти в-ва получают конденсацией бензидина, *o*- или *m*-толидина и т. п. с монокарбонными к-тами, напр. уксусной, пропионовой, бензойной или *o*-хлорбензойной к-той, и вводят в полиамид обычными способами. Они могут быть также диспергаторами пигментов в композициях. А. Волохина

9909 П. Способ окрашивания изделий из виниловых полимеров. Эйзеле, Федеркиль (Verfahren zum Färben von Gebilden aus Vinylpolymerisaten. Eisele Julius, Federkiel Wilhelm) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik. A.-G.]. Пат. ФРГ 936503, 15.12.55

Способ окрашивания изделий (напр., волокон, нитей, тканей или пленок) из виниловых полимеров (акрилонитрила, винилхлорида, винилиденхлорида, винилфторида или поливинилового спирта или их сополимеров с винилацетатом, пиридином, имидазолом, акрилатами, метакрилатами), а также в сочетании с другими волокнистыми материалами (за исключением полиамидов или полиуретанов) отличается тем, что изделия обрабатывают водн. р-рами или дисперсиями комплексных соединений металлов (преимущественно металлов с атомными номерами 24—30, напр. Mn, Fe, Ni, Co или подобных им, образующих комплексы ме-

таллов, напр. Cd, Mo и др.) с оксинитрозосоединениями, не содержащими группы сульфоновых к-т и содержащими комплексобразующие группы у соседних атомов C. К водн. р-рам и дисперсиям красителей можно добавлять диспергаторы (напр., продукты конденсации нафталин-2-сульфокислоты и формальдегида), а к красильным ваннам — простые полиоксисилконовые эфиры (напр., продукты взаимодействия 1 моля октадецилового спирта и 25 молей окиси этилена). Напр., 50 г ткани из волокон поливинилового спирта обрабатывают (1,5 часа, 95—100°) в 2 л воды, содержащих 1 г комплексного соединения Co с 1,3-динитрозо-2,4-диоксибензолом, 0,5 г сульфатцеллюлозного щелока и 2 г 30%-ного  $\text{NH}_3$ . Получается очень прочное желто-коричневое окрашивание. М. Альбам

9910 П. Способ получения пигментированной дисперсии. Спессард (Method of preparing a pigment dispersion. Spessard Clayton I.) [Union Carbide Canada Ltd.]. Канад. пат. 509337, 18.01.55

Пигментированная композиция содержит частицы твердой органич. смолы (сополимера винилхлорида и винилацетата или продукта р-ции указанного сополимера с малыми кол-вами алифатич.  $\alpha$ ,  $\beta$ -моноолефиновой карбоновой к-ты), имеющие сферич. форму, со средним размером 15—50  $\mu$ , и порошкообразный пигмент (основной свинцовый пигмент), с дисперсностью  $\sim 1 \mu$ , адсорбированный на поверхности частиц смолы. Композицию получают с помощью жидкостного гомогенизатора, через который одновременно пропускают твердую смолу и пигмент до адсорбции пигмента частицами смолы. Адсорбция пигмента к частицам смолы прекращается без агломерации частиц пигмента, при смачивании композиций жидким р-рителем, не растворяющим смолу и смачивающим только пигмент.

Б. Киселев

9911 П. Стабилизированные поливинилхлоридные смолы. Берт (Stabilized vinyl chloride resins. Burt Samuel L.) [Union Carbide Canada Ltd.]. Канад. пат. 513532, 7.08.55

Композиция содержит 60—100% поливинилхлорида и 0,5—5 вес. % (от полимера) стабилизатора против действия тепла — диалкилдиалкоксиолова, алкоксильная группа которого представляет собой остаток ароматич. одноатомного спирта или спирта, содержащего  $\geq 3$  атомов C и не менее одной двойной C=C-связи; композиция, напр., содержит на 60—100% поливинилхлорида 0,5—5% дибутилдифурфурилоксиолова или дибутилдидибензоксиолова. Ю. Васильев

9912 П. Свободнотекущие неспекающиеся композиции. Моррилл (Free-flowing non-caking compositions. Morrill Henry L.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2716094, 23.08.55

Композиция содержит 60—85 вес. % смеси порошкообразных в-в и 15—40 вес. % гигроскопичного водорастворимого полиэлектролита, имеющего средневесовую мол. в.  $\geq 10\,000$  и состоящего из линейных углеводных полимеров, полученных при полимеризации алифатич. ненасыщ. соединений. Порошкообразный наполнитель содержит на 1 вес. ч. активированного к-той бентонита 0,25—2 вес. ч. аттапульгита. В качестве полиэлектролита используют соли полиакриловых и полиметакриловых к-т, соли сополимеров ненасыщ. поликарбонных к-т, их ангидридов или неполных алкильных эфиров и по крайней мере одного моноолефинового мономера, соли полимеров сульфированных углеводородов или полимеры ненасыщ. аминов и амидов. Б. Киселев

9913 П. Способ получения формованных изделий (Verfahren zur Herstellung von Formkörpern) (Casella Farbwerke Mainkur Akt.-Ges.) Пат. ФРГ 922441, 17.01.55

Для получения покрытий, пленок, труб и других пустотелых изделий применяют пасты, состоящие из высокополимеров (сополимеров винилхлорида, акрилонитрила, полиамидов), диспергированных в жидкой смеси, содержащей два или несколько компонентов, из которых по крайней мере один является р-рителем для полимера, а другой не растворяет полимер. Жидкая смесь не растворяет полимер при  $t_{\text{ре}} \leq 60^\circ$ . Нерастворяющие компоненты смеси кипят при более низких  $t$ -рах и смешиваются в любом соотношении с растворяющими компонентами. Изделия из паст получают окунанием или шприцеванием. В пасты можно вводить стабилизаторы, смазывающие в-ва и наполнители. Напр., сополимер из 90 ч. акрилонитрила и 10 ч. метилметакрилата измельчают, вводят в кол-ве 50 г в смесь из 125 мл воды и 125 мл диметилформамида и размалывают для получения гомог. латекса, который выливают на стеклянную пластину и высушивают при  $110-120^\circ$ . Образуется прозрачная пленка. При получении пленки только из р-ра диметилформамида расход последнего составляет 450—500 мл. Б. Киселев

9914 П. Способ соединения полиэтиленовой пленки с волокнистым полотном. Иррион, Приindle (Process for bonding polyethylene film to a fibrous web. Irriion Clarence E., Prindle Karl E.) [The Dobeckmun Co.]. Пат. США 2714571, 2.08.55  
Способ соединения полиэтиленовой пленки с тканью состоит в том, что расплавленный полиэтилен формуют в виде пленки на полотне и прокатывают полотно и пленку вокруг вала так, что пленка находится между полотном и валом, охлаждая пленку до  $t_{\text{ры}}$ , при которой она не липнет к поверхности вала; при этом образуются слабое предварительное соединение между пленкой и полотном. При последующем повторном нагревании материала до  $107^\circ$  и охлаждении до  $\sim 20^\circ$  получают прочное соединение между пленкой и полотном. Б. Киселев

9915 П. Способ нанесения покрытий из пластика на металлический лист. Кириан, Фишер (Method of coating sheet metal with plastic. Kiernan Conleth E., Fischer William K.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2728703, 27.12.55

Непрерывный способ получения виниловой пленки на поверхности металлич. листа заключается в том, что на поверхности металлич. листа наносят термопластичный клей, состоящий из смеси сополимера винилхлорида и винилацетата, модифицированного малыми кол-вами малеинового ангидрида, и равного кол-ва полибутилметакрилата и полиизобутилметакрилата в кол-ве  $\sim 50\%$  от первого компонента. Металлич. лист непрерывно и быстро проходит через зону предварительного нагрева, где нагревается до  $t_{\text{ры}} \sim 162^\circ$ ; клеевая пленка при этом размягчается и из нее удаляется р-ритель; виниловую пленку накатывают на клеевой слой с помощью валков при давл.  $3,5 \text{ кг/см}^2$ , после чего охлаждают лист до  $t_{\text{ры}} \sim 20^\circ$ . Б. Киселев

9916 П. Диафрагмы репродукторов. Подеуш (Diaphragms for loud speakers. Podszus E.). Англ. пат. 717148, 20.10.54

Ячеистую формованную диафрагму (Д) репродуктора толщиной 0,8—3 мм изготавливают из лака на основе синтетич. смолы, вспененного при добавлении пенообразователя. Диаметр ячеек Д с объемн. в. 0,1—0,3 составляет  $\sim 1 \text{ мм}$ . Для изготовления Д используют фенол- и мочевиноформальдегидную смолу, полисилоксановую смолу, полиметилметакрилат или полистирол. В смолы можно вводить отверждающие в-ва и наполнители — мелкие волокна, слюду,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , антрацит, карбид бора, легкие металлы. Вспенивание ограничивают паропроницаемыми формами. Д может быть сделана меньшей толщины, если она армирована тка-

нью, сеткой или перфорированным материалом, составляющим  $\leq 10\%$  от веса Д. Для упрочнения и защиты поверхности используют также двухстороннюю оклейку Д бумагой, фольгой или напылением металла. Подобные оклейки препятствуют прилипанию Д к форме. Дальнейшее упрочнение Д может быть достигнуто лакировкой и пигментированием поверхности порошкообразной слюдой. Лак можно наносить на непроницаемую обшивку накаткой или напылением из pulverизатора. Во всех случаях лак должен быть быстро нагрет и охлажден. Вместо пенообразующих в-в могут быть использованы летучие или водорастворимые соединения, после удаления которых стенки Д упрочняются пропитыванием разб. лаками с последующим высушиванием. Б. Киселев

9917 П. Усовершенствование способа получения губчатых продуктов и получаемые материалы. Шиллинг, Вильсон (Perfectionnements relatifs à un procédé d'obtention d'un produit spongieux et produit en résultant. Schilling George H., Wilson C. L.). Франц. пат. 1067830, 18.06.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 37, 8745—8746 (нем.)]

Поливинилацетаты в виде губки получают р-цией поливинилового спирта,  $\text{CH}_2\text{O}$  и органич. N-содержащего в-ва по крайней мере с одним активным атомом Н у атома N ( $\sim 0,5 \text{ мол. \%}$  по отношению к поливинилому спирту), напр. протеина, сульфаминовой к-ты, триэтилентетрамина, ацетанилида, гуанина, диэтианоламина, сульфаниловой к-ты, мочевины или гидантоина. Смешивают 130 г 12%-ного водн. р-ра поливинилового спирта с 1,5 г продукта взаимодействия диметилгидантоина и  $\text{CH}_2\text{O}$  в 60 мл 55%-ной водн.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 10 мл воды, 8 г параформальдегида и 4 мл итепала СА и взбивают пену, которая затвердевает. Полученный материал более устойчив к действию моющих средств, чем полученный без применения N-содержащих в-в. В. Уфимцев

9918 П. Обработка изделий из пенопластов. Смит, Роч (Treatment of expanded articles. Smith Omar H., Roach Paul G.) [Dominion Rubber Co., Ltd]. Канад. пат. 509033, 11.01.55

Для избежания усадки изделий из пенопластов на основе пластифицированного поливинилхлорида заготовку нагревают при  $90-115^\circ$  в жидкой среде (воде), где она свободно вспенивается в течение времени (10—80 мин.), достаточного для фиксирования размеров изделия. Для получения заготовки форму заполняют смесью поливинилхлорида, пластификатора и поробразователя и нагревают смесь в форме для выделения газа и образования геля. Вспенивание заготовки может проводиться отдельно или в процессе обработки в горячей воде; если вспенивание проводится в процессе обработки, заготовка должна быть выдержана перед вспениванием при  $t_{\text{ре}} \leq 25^\circ$  в течение времени  $\geq 1$  часа. Тип пластификатора и его кол-во должны обеспечить образование геля при нагревании. Б. Киселев

9919 П. Анионообменные смолы на основе четвертичных аммониевых оснований с адсорбирующими группами, имеющими два атома азота. Хуа (Quaternary ammonium anion-exchange resins whose anion absorbing groups contain two nitrogen atoms. Hwa Jesse C. H.) [Rohm and Haas Co.]. Пат. США 2725361, 29.11.55

Анионообменная сильноосновная смола на основе четвертичного аммониевого основания представляет собой нерастворимый сополимер с поперечными сшивками, состоящий из 98—99,5% моновинилового углеводорода и 0,5—2% поливинилиденевого соединения, и имеет в ароматич. ядрах замещающие группы ф-лы:  $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{Y})\text{AN}(\text{R})(\text{R}')(\text{Y})\text{R}'$ , где Y — анион; A — группа ф-лы  $-\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4-$  или 2-валентный алкилен с 2—6 атомами  $\text{C}$ ; R, R' и R'' —  $\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$



или —  $C_2H_4OH$ . На а-ароматич. ядер приходится 5—10 замещающих групп. Ю. Васильев

9920 П. Способ склейки частей из металла, дерева и пластмасс. Стандринг (Method of adhesively joining metal, wood and plastic parts. Standring Joseph Robert). Пат. США 2707694, 3.05.55

Способ склейки состоит в том, что на одной из склеиваемых поверхностей изготавливают паз, заполняют его клеем, соединяют склеиваемые части так, что паз закрывается, и нагревают место склейки. При нагревании клея выделяются газы, благодаря чему часть клея выдавливается в зазор между склеиваемыми поверхностями. Форма и размеры склеиваемых частей при этом не изменяются. Паз расположен от краев плоскости склейки на таком расстоянии, при котором не наблюдается вытекания клея за пределы склеиваемых поверхностей. Б. Киселев

9921 П. Способ обработки полиэтилена и получаемые изделия. Волинский (Process for treating polyethylene structures and articles resulting therefrom. Wolinski Leon E.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2715076, 29.11.55

Способ обработки полиэтиленовых пленок состоит в том, что поверхность пленки подвергают действию газа, содержащего  $\geq 0,01$  об. % озона и  $\geq 0,01$  об. % закиси азота, при  $t$ -ре между  $\sim 20^\circ$  и  $t$ -рой, при которой происходит деструкция полимера. Обработку проводят в течение времени, достаточного для придания поверхности пленки адгезионных свойств к краскам для печатания. Б. Киселев

См. также: Общие вопросы 8340, 8342, 9793. Физ.-хим. исслед. св-в полимеров 8256, 8258, 8260, 8262—8265, 8267—8271, 8273—8281, 8283, 8285—8287, 8291, 8293, 8295, 8305, 8310, 8311, 8320—8322, 8334, 8335, 8339. Р-ция полимеризации 8148, 8299, 8300, 8304, 8306, 8308, 8309, 8312. Р-ция конденсации 8315—8317, 8319, 8326—8333, 8338. Получение полимеров 8296—8298, 8301—8303, 83307, 8313, 8314, 8336, 8337, 8387, 9802. Эпоксидные смолы 9928. Полиэфиры 9805. Кремнийорганические полимеры 8100, 8102, 8116, 8343, 9616, 9804, 9926. Полиамиды 10100, 10101. Целлюлозные пластики 10069, 10117. Пенопласты 9792. Подмазки (шпатлевки) 9983

## ЛАКИ. КРАСКИ. ЭМАЛИ. ОЛИФЫ. СИККАТИВЫ

Редактор М. Ф. Сорокин

9922. Производство лаков и красок на основе растительных масел. Нетту, Филью (Industria de tintas e vernizes á base de óleos vegetais. Netto Antônio Prestefelipe, Filho Hugo Herrmann). Rev. brasileira quim., 1955, 40, № 240, 440—442, 444, 446 (порт.)

Для произ-ва масляных лаков и красок в Бразилии применяют в качестве пленкообразующих в-в отечественные льняное, соевое, тунговое, касторовое и оiticovое масла, натуральные смолы — жутайсенка и жатоба, эфир гарниуса (из импортной канифоли), глицеральные, малеиновые, фенольные, модифицированные фенольные и мочевиноформальдегидные смолы; основные виды р-рителей, сиккативы и большинство пигментов также являются отечественными. Л. Песня

9923. Льняное масло и его современное применение в производстве лаков и типографских красок. Монторси (L'olio di lino ed il suo attuale impiego nelle industrie delle vernici e degli inchiostri da stampa. Montorsi Edgardo). Pitture e vernici, 1955, 11, № 12, 769—773 (итал.)

Приведены характеристики нормализованных в Италии типов льняного масла (I), рекомендуемых для произ-ва различных видов масляных лаков и типографских красок. Из I получают штандоли (масла полимеризованные без доступа воздуха) четырех нормализованных величин вязкости (в пуазах,  $25^\circ$ ): 18 (для алкидов), 27 (для жирных и синтетич. эмалей, линолеума), 46 и 148 (для эмалей и непрозрачных красок быстрой сушки), а также стугенные (полимеризованные в присутствии воздуха) масла для типографских красок с величинами вязкости 10, 30, 65 и 250. Л. Песня

9924. Выставка красочной промышленности в Чикаго, ноябрь 1954 г. Ринс (Paint industries show. Chicago, nowembre 1954. Rinse J.), Chim Peintures, 1955, 18, № 1, 9—11 (франц.)

Краткое описание отдельных экспонатов. М. Г. 9925. Исследования в области защитных покрытий. Коуан (Research related to protective coatings at the Utilization Research Branches. Cowan J. C.), Amer. Paint J., 1954, 39, № 13, 100, 102—103, 106, 108, 110, 112—113, 116 (англ.)

Кратко описано содержание исследований по эпексидации жиров и масел, ацетоглицеридам и распределению жирных к-т в льняном масле. Продукт эпексидации олеиновой к-ты — эпексидстеариновой к-ты, применяется в качестве пластификатора и стабилизаторов полимеров и сополимеров винилхлорида. Пластификаторами служат также эпексидированное соевое масло и бутил-, тексил- и октилэпоксиэтараты. Из эпексидстеариновой к-ты можно получить гликоли, гидроксифиры, гидроксилamines и полиэфиры, применяющиеся для клеев и покрытий. Эпексидпроизводные стабилизируют полимеры винилхлорида при более высоких  $t$ -рах и дольше, чем ранее применявшиеся соединения. Ацетоглицериды — смешанные глицериды уксусной и жирных к-т с различной степенью ацетилирования, готовят взаимодействием уксусного ангидрида с моно- или диглицеридами; получают твердые в-ва, сохраняющие гибкость в широком интервале  $t$ -р и служащие пластификаторами для винилхлоридных смол. Посредством метода распределения льняного масла в противотоке двух жидкостей — пентагексана и фурфурола, и определения йодных чисел и спектрофотометрич. анализа, установлено наличие в масле двух чистых триглицеридов — трилиноленина и дилинолеолиноленина. Сравнение полученных данных с вычисленными значениями свидетельствует о беспорядочном распределении жирных к-т в молекулах триглицеридов. Библ. 16 назв. М. Гольдберг

9926. Лаки на основе силиконовых смол. Фрейтаг (Silikonharzlacke. Freitag), Draht, 1956, 7, № 4, 143—144 (нем.)

Кратко описаны свойства силиконовых смол и их применение, главным образом, для температуростойких лаков. Н. Аграненко

9927. Краски на основе каучука. Андерс (Farbanstriche auf Grundlage von Kautschuk. Anders Hein z), Prakt. Chem., 1956, 7, № 4, 121—122 (нем.)

Краткая популярная статья о красках на основе р-ров каучука, вулканизирующихся масел и синтетич. латексов и их применениях. А. Л.

9928. Эфиры эпексидных смол. Корффхаге (Epoxharz-Ester. Korffhage L.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, 57, № 9, 696—702 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор строения, свойств и методов получения эфиров эпексидных смол. Л. П.

9929. Предварительная конденсация эпексидных смол. Брэйи (Präkondensation von Epoxharzen. Bräin P.), Kunststoffe, 1955, 45, № 9, 383—386 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Для улучшения пленкообразующих свойств эпоксидных лаков предложено подвергать предварительной конденсации конц. р-ры эпоксидных смол с небольшими кол-вами мягко действующих отвердителей. Напр., 80 ч. эпоксидной смолы «эпикот 1001» в 20 ч. толуола конденсируют с 8 ч. бутилированной фенолформальдегидной смолы в течение 2 час. при 140°. При этом содержание эпоксидных групп понижается с 0,177 до 0,143 Э/100 г смолы. На пленке из такой основы отвержденной с 2,5% этилендиамин (в течение 7 суток при 20° и 50%-ной влажности) после выдержки в кипящей воде (1 час) совершенно не образуется пузырей, тогда как пленки той же смолы, не подвергнутые предварительной конденсации, отвержденные с 4% этилендиамин, покрываются пузырями по всей поверхности. Качеств. лаки горячей сушки получают также с помощью предварительной конденсации: эпоксидную смолу «эпикот 1007» (в р-рителе диацетоновый сп.: толуол 1:1) конденсируют 2 часа при 120° с фенолформальдегидной смолой (р-ритель *n*-бутанол) в соотношении 70:30.

**9930. Применение эпоксидных смол. Форма.** Болстад (Where and how to use epoxies. Formo Jerome, Bolstad Luther), Mod. Plast., 1955, 32, № 11, 99—102, 104 (англ.)

В одну из типовых рецептур лака, на основе эпоксидных смол, выпускаемых промышленностью, применяемого для покрытий как воздушной, так и, особенно, горячей сушки (1,5 часа при 93°) входят: 50%-ный р-р смолы «эпон 101» в смеси (45:5:50) метилизобутилкетона, целлозольва и толуола 160 ч., 50%-ный р-р «тиокола LP-3» в р-рителе того же состава 40 ч., 10%-ный р-р формара 15/95 в смеси спирта и толуола (3:7) 50 ч.; в качестве отвердителя перед употреблением добавляют 4,8 ч. 3-диэтиламинопропиламина. Для эпоксидных клеев по металлу в качестве одного из наиболее эффективных отвердителей, обеспечивающих высокую прочность клевого шва, рекомендуется пирролидин (5% к смоле); добавление  $\text{TiO}_2$  (до 90%) резко увеличивает прочность шва, а добавление поливинилацетата увеличивает клейкость.

**9931. Развитие эмульсий виниловых полимеров и их оценка.** Тернер (Aspects of the development and evaluation of vinyl polymer emulsions. Turner J. H. W.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1955, 38, № 9, 526—543 (англ.)

Изучалось влияние размера частиц полимера и пластификаторов (I) на свойства эмульсии и красочной пленки. Наблюдения процесса образования пленки и измерение частиц производились с помощью электронного микроскопа. Рассматривались эмульсии полистирола (II) и поливинилацетата (III) с разным размером частиц: однородными тонкими частицами для II (0,2 м) и для III (0,1—0,3 м) и с крупными и разнородными частицами для II (до 1 м) и для III (0,5—1 м). Приведены фотографии дисперсий и пленок, полученных из них, с дибутилфталатом и без него через 1 и 7 дней сушки. Потенциал интеграции пленки обратно пропорционален диаметру частицы, но эмульсии с малым размером частиц при высоком потенциале интеграции низковязки и имеют тенденцию к пластичности. Пленки из пластифицированной эмульсии дают заметное выпотевание I при старении, что ведет к повышенной водостойкости, сопротивлению парапанию и помутнению. Эмульсии II, с частицами разного размера, отличаются меньшим потенциалом интеграции, большей вязкостью и меньшей пластичностью, дают краски с высокой укрывистостью и текучестью, в их пленках не наблюдается выпотевания I. Эмульсии III такого же типа помимо этих свойств отличаются стабильностью, образуют пленки с хорошей адгезией, когезией и прочностью. Однако при их разведении более заметна седимен-

тация, и при размере частиц > 1 м может наблюдаться осаждение или синерезис. Кол-во I, снижающего т-ру размягчения полимера, тем меньше, чем больше его растворяющая сила. Дибутилфталат сочетает хорошую растворяющую способность с умеренной летучестью. Последняя зависит в некоторой степени от строения I с полимером. Приведены кривые, показывающие потери в весе эмульсионных пленок чистого II и III и этих полимеров с различными I после 20 час. сушки при 100°. Потери менее заметны с дибутоксизилфталатом, диоктилсебадатом и диметоксизилсебадатом, чем с дибутилфталатом и, особенно, с хлорированными дифенилами. Приведены кривые абсорбции I масляно-смоляными красками. Относительно низка абсорбция хлорированных парафинов, низкого  $\alpha$ -метилстирольного полимера и метилциклогексилфталата. Заметно абсорбируются хлорированный дифенил и тритилфосфат. Рекомендуют грунтовку субстрата гидрофильным, непроницаемым для I материалом, напр. смесью I, полимерной эмульсии и Na-карбоксиметил- или метилцеллюлозы.

**9932. Газовая сажа и ее дисперсии в эмалях и лаках.** Бертанги (Il carbon black e sua dispersione negli smalti e nelle vernici. Bertanti G.), Ind. vernice, 1956, 10, № 1, 8—9 (итал.)

Рассмотрены факторы, влияющие на диспергируемость газовой сажи (I) с диам. частиц 10—25 м. Отмечено, что алифатич. углеводороды обладают большим диспергирующим действием по отношению к I, чем ароматич. Для получения стабильных алкидных (глицероэфирных) лаков и эмалей, пигментированных I, конц-ия лаков должна быть 28—50%, а содержание I  $\leq 15\%$  (в некоторых спец. рецептурах до 20%).

**9933. Обзор аэрозольных красок и лаков.** Форд (A review of aerosol paint and lacquers. Ford L. H.), Paint Technol., 1954, 18, № 204, 13—16 (англ.)

Описаны принципы аэрозольного распыления красок из баллончиков разбрызгивающими в-вами (пропеллентами), история развития этого метода, виды и свойства пропеллентов, проблемы разработки составов аэрозольных красок, их нанесения на поверхность и упаковки в баллончики, области применения аэрозольных красок, а также компоненты и свойства аэрозольного состава для удаления лакокрасочных покрытий. Библ. 16 назв.

**9934. Последние достижения в полимеризации растительных масел.** Симс (Recent advances in polymerization of vegetable oils. Sims R. P. A.), Canad. Chem. Process, 1955, 39, № 2, 56, 58, 60, 62 (англ.)

Рассматриваются два способа полимеризации: термич. и каталитич. Указано, что термич. полимеризация протекает по типу реакции Дильса-Альдера и зависит от т-ры степени ненасыщенности масел и их конфигурации. Найдено, что масла с двойной связью *транс*-формы реагируют быстрее, чем *цис*-формы. Внутривиниловая р-ция не имеет большого значения для полимеризации при высокой т-ре. Указано на применение ряда перекисных соединений для осуществления каталитич. полимеризации. Найдено, что при применении ди-*трет*-бутилперекиси (до 8%) при т-рах 135—200° в маслах (льняное, соевое и др.) происходит увеличение вязкости и мол. веса без заметного повышения кислотности и уменьшения ненасыщенности, ускорение сушки и образование более твердой пленки, уменьшение запаха и др. Для выяснения механизма р-ции при высыхании красочной пленки применялись спектроскопич. и хим. анализы.

**9935. Селективный ацидлиз как метод для разделения высыхающих и полувсыхающих масел.** Лансон (Selective acidolysis, a method for the segregation of drying and semi-drying oils. Lanson H. J.),

одаться  
го т-ру  
ше его  
ующую  
ность.  
родства  
е по-  
III и  
сушки  
гилфра-  
ацатом,  
анными  
асляно-  
орбция  
гироль-  
Заметно  
итолит-  
рофиль-  
есть I,  
метил-  
ейтман  
и лаках.  
ne negli  
ad. ver-

ргрируе-  
Отме-  
ольшим  
I, чем  
их (гли-  
конц-ия  
танье I  
I. Песни

Форд  
L. H.),  
нгл.)

красок  
опелен-  
свойства  
в аэро-  
и упя-  
зольных  
ольного  
й. Библ.

ольдберг  
и расти-  
polyme-  
Canad.  
2 (англ.)

ни: тер-  
мериза-  
ра и за-  
их кон-  
связью

с-формы.  
значения  
на при-  
шестве-  
при при-  
т-рах

оксидит  
повыше-  
ги, уско-  
пленки,  
еханизма

меняясь  
анавская  
разделе-  
г. Ла-  
segrega-  
N. J.),

J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1956, 33, № 2, 68—71; Paint Ind. Mag., 1956, 71, № 5, 14, 18, 49 (англ.)  
Описана термич. сополимеризация полувывисающих масел с сопряженными к-тами, причем полученная смесь после удаления непрореагировавших к-т обладает всеми свойствами высыхающих масел. Р-ция проводилась в колбе Клайзена, где смесь 800 г рафинированного соевого масла (ИЧ 141,5) с 200 г сопряженных к-т льняного масла и 2,4 г антрахинона нагревалась 3 часа при 300°. При этом к-ты с сопряженными двойными связями полимеризуются совместно с полиеновыми к-тами, а пасы. к-ты и оленовая к-та осебобождаются. Непрореагировавшие к-ты отгоняют с водн. паром при 275—280°. Отгонянные к-ты (188 г) имеют ИЧ 99,7, кислотное число 202,0, содержание насыщ. к-т 23,1%. Остаток в колбе имел цвет 5 по шкале Гарднера, вязкость  $Z_4$ — $Z_5$ , ацетиловое число 4,3,  $n_{D}^{25}$  1,4875, продолжительность свертывания при 310° 17,5 мин. (высыхающее льняное масло  $Z_5$  имеет время свертывания 41 мин.). Обработанное соевое масло образует пленку за 4 часа, а льняное масло за 5,5 часа. Более высокой является также водостойчивость обработанного масла. Аналогичным способом высыхающие масла получены из масла ваточника и рыбьего жира.

А. Верещатин  
9936. Технические проблемы окрасочного цеха. Применение конвейеров. Холс (Technical problems in the finishing shop applications of conveyors. Halls E. E.), Prod. Finishing, 1954, 7, № 5, 71—78, 140, 142 (англ.)

Описаны преимущества конвейерной системы и значение ее для цехов покрытий. Приведены примерные схемы конвейеризации гальванич. и окрасочных мастерских.

М. Гольдберг  
9937. Современные способы окраски и техника горячей сушки, особенно жидкотекучих покрытий. Сторди, Аплтон (Modern painting and stoving techniques — with particular reference to flow coating. Sturdy J. J., Appleton W. G. J.), Sheet Metal Inds, 1956, 33, № 346, 115—123 (англ.)  
Обсуждаются практич. вопросы технологии окраски способами окунания, распыления и обливания.

В. Шемякин  
9938. Новые лакокрасочные продукты для защиты аппаратуры химической, нефтяной и других отраслей промышленности, в частности хранилищ горючего, жидких пищевых продуктов и химикатов. Скартабелли (Nuovi prodotti vernicianti per la protezione di strutture industriali, chimiche e petrolifere, in particolare serbatoi per carburanti, commestibili liquidi, reagenti chimici. Scartabelli A. S. and R. O.), Pitture e vernici, 1955, 11, № 12, 775—783; Marina ital., 1955, 53, № 12, 304—308 (итал.)

Обзор применения антикоррозийных покрытий на основе модифицированных эпоксидных смол «саликитон» итальянского произ-ва, а также методов их испытания. Отмечено, что эти покрытия обладают исключительно большой стойкостью к действию горячих и морской воды.

Л. Песни  
9939. Нанесение красок на основе виниловых смол методом распыления с подогревом. Райт (Hot spray application of vinyl paints. Wright B. C.), Paint and Varnish Prod., 1954, 44, № 10, 30—32, 82 (англ.)  
См. РЖХим, 1956, 27290.

9940. Нанесение красок. Миллер (What about application, Mr. Formulator. Miller Walter), Canad. Paint and Varnish Mag., 1954, 28, № 11, 15, 16, 58 (англ.)

Кратко рассмотрены обычные методы окраски. М. Г.  
9941. Применение безвоздушного распыления для окраски. Прейсс (Airless spraying solves finishing

problem. Preuss H.), Organ. Finish., 1954, 15, № 9, 17—18 (англ.)

Для окраски крупных горизонтальных буровых, сверлильных и размоловых машин (вес 15—50 т) применен метод безвоздушного распыления красок (БРК). Шестеренчатый насос засасывает краску из бидона, и под давл. 21—35 кг/см<sup>2</sup> она подается к взрывобезопасному электронагревателю. Подогрев снижает вязкость краски и повышает давление паров хвостовых фракций р-рителей, что по выходе их в атмосферу способствует распылению краски. Нитролаки на эфирах целлюлозы подогревают до 60°, а масляные и синтетич. эмали до 82°. Подогретый материал непрерывно циркулирует в системе независимо от того, работает распылитель или нет, и скорость его циркуляции в несколько раз выше скорости, с которой расходуется краска. БРК позволяет обходиться без экранирующих устройств (поскольку краска, не попадающая на изделие, осажается внизу на расстоянии ≤ 0,6 м от него), уменьшает потери краски приблизительно на 90%, увеличивает скорость окраски на 50%. Покрытие БРК имеет лучшую адгезию, большую толщину и лучший внешний вид, чем при обычном распылении. Сокращается затрата труда и стоимость окраски. Все части агрегата БРК монтируются на тележке, которая легко может быть передвинута и подключена в пучном месте к электр. сети.

М. Гольдберг

9942. Использование текстурных красок. Гауэр (The use of texture paints. Gower Charles H.), Paint Manufact., 1954, 24, № 5, 156—157 (англ.)

Текстурные пластичные краски делятся на масляные, выпускаемые в готовом виде, и порошкообразные, требующие добавления воды, иногда нагретой. Они применяются по разнообразным поверхностям — от свежей штукатурки до старых черепиц и от картона до сизалевой крафт-бумаги. Пористые поверхности предварительно покрывают порозаполнителем или краской. Текстурные краски могут сообщать поверхности требуемый цвет или же служить грунтом под цветную лессировочную (или металлич.) краску. В последнем случае слой верхней краски затем стирают с помощью резинового валика или мягкой тряпки, оставляя его лишь во впадинах текстуры и получая красивые сочетания цветов. С помощью гребешков из пластика с различной формой зубцов получают разнообразные рисунки. Текстурные краски отличаются антиконденсационными свойствами и поэтому подходят для окраски кухонь, пекарен, прачечных.

М. Гольдберг

9943. Поверхностные покрытия для консервных банок и тюбиков. Олсбрук (Surface coatings for cans and tubes. Olsebrook W. E.), Paint Manufact., 1954, 24, № 11, 384—386 (англ.)

Кратко описаны основные виды лаков и эмалей, применяемых для покрытия внутренних и внешних поверхностей консервных банок и тюбиков с косметич. и пищевыми продуктами, требования, предъявляемые к покрытиям, способы и последовательность их нанесения, режимы сушки и некоторые свойства получаемых покрытий.

М. Гольдберг

9944. Удлинение срока службы наружных покрытий. Белл (Setting the most from exterior coatings. Bell A. E.), Canad. Paint and Varnish Mag., 1954, 28, № 11, 20, 68, 69 (англ.)

Высказано мнение, что разрушение наружных покрытий в 98% случаев происходит вследствие плохого качества лакокрасочных материалов, а из-за конструктивных недостатков окрашиваемых изделий, плохой подготовки поверхности и влаги. Указаны некоторые мероприятия, способствующие устранению этих недостатков.

М. Гольдберг



**9945. Органические покрытия на поверхности гальванических покрытий.**— (Organic finishes on plated surfaces.—, Organ. Finish., 1954, 15, № 9, 11—14 (англ.)

Рассмотрен вопрос применения лакокрасочных покрытий по слою гальванич. покрытия. Адгезия лакокрасочных покрытий по цинковым покрытиям уменьшается со старением краски, вследствие взаимодействия цинка с кислотными составляющими красок. Хрупкая краска осыпается при сборке и, особенно, при гравировке. С целью воспрепятствовать этому применяют предварительную обработку слоя цинка: фосфатирование посредством горячего р-ра фосфата цинка с нитратом в качестве ускорителя или хроматирование с последующей воздушной сушкой, дающей результаты, лучшие, чем горячая. Весьма эффективен хроматный р-р, содержащий муравьиную к-ту. Наилучшую адгезию со слоем краски по цинку обеспечивает реакционноспособный грунт, готовящийся перед употреблением путем смешивания двух спирт. р-ров: р-ра винилбутиральной смолы, пигментированного тетрагидроксихроматом цинка, и р-ра фосфорной к-ты. Смесь р-ров сохраняет пригодность для работы лишь в течение нескольких часов. Грунт можно сушить при  $\sim 20^\circ$  и при повышенной т-ре и покрывать сверху целлюлозными покрытиями. Адгезия лакокрасочных покрытий по слою кадмия хуже, чем по цинку, так как он более плотен и гладок. Рекомендуется предварительная обработка кадмиевого покрытия путем хроматирования, а еще лучше — фосфатирования. Адгезия красок значительно улучшается, если цинковые или кадмиевые покрытия перекрывают тонким слоем олова. Поверхность медных покрытий для улучшения адгезии красок подвергают пескоструйной обработке, оловянных — иногда грунтовке алюминиевой целлюлозной эмалью. Никелевые покрытия, матовые и блестящие, защищают целлюлозно-глифталевыми покрытиями, которые предохраняют при сборке, задерживают пожелтение никеля в обычной атмосфере и позеленение во влажной и индустриальной атмосфере. Лучшим способом подготовки перед окраской медных, оловянных, никелевых, хромовых, серебряных и золотых покрытий является нанесение реакционноспособного грунта.

М. Гольдберг

**9946. Об анализе силиконосодержащих и других полировочных составов.** Ивановский (On the analysis of silicone-containing and other polishes. I v a n o v s k y L.), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1955, 28, № 2, 187—188 (англ.)

Приведены 4 схемы анализа полировочных составов вообще и содержащих силиконовые жидкости в частности.

М. Гольдберг

**9947. Применение статистического метода для оценки атмосферных испытаний.** Часть II. Планы построения экспозиционных испытаний атмосферостойкости. Тучин (Some applications of statistical methods to exposure trials. Part II. Design of exposure Tests. T u c h i n H. R.), J. Oil and Colour Chemists Assoc., 1954, 37, № 407, 248—263 (англ.)

Основные виды погрешностей при экспозиционных испытаниях красок — экспериментальные и остаточные. Рассмотрены некоторые стандартные схемы построения экспозиционных испытаний, позволяющие свести к минимуму погрешности экспериментов и доступные статистич. анализу. Часть I см. РИХИМ, 1956, 66728.

М. Гольдберг

**9948. Определение светопрочности пигментов в лаковых основах.** План (La determinazione della solidità alla luce dei pigmenti nei veicoli per vernici. P l a n t D. A.), Ind. vernice, 1956, 10, № 2, 29—35 (итал.)

Приведено описание новой английской нормы (British Standard 1006 : 1955) на метод испытания светопрочности пигментов с оценкой по 8-балльной системе. Изложены результаты испытания по этой методике серии эмалей, на основе алкидных смол и нитроцеллюлозы, интенсивной и слабой окраски желтого, красного, зеленого и синего тонов. По мнению автора, метод пригоден для применения как в исследовательских работах, так и для текущего контроля произ-ва. Л. Песин

**9949. Удельная поверхность тонкоизмельченных порошков.** Определение методом интенсивности окраски. Роз (The specific surface of fine powders. Determination by the tinting strength method. R o s e H. E.), Paint Manufact., 1954, 24, № 11, 377—383, 406 (англ.)

Хорошим методом определения удельной поверхности порошков с размером частиц  $< 1 \mu$  и считается измерение интенсивности окраски смеси контрастирующих пигментов (П) — белого и черного, один из которых служит эталоном. Описаны фотометрич. определение интенсивности и устройство фотометра. Установлено, что применять этот метод для цветных П можно либо использовать светофильтры, поглощающие цвета, отражаемые П, и превращая, таким образом, цветной П в черный, либо принимая условно темные П за черные, а светлые — за белые. При работе с рядом П оказалось, что отражательная способность смесей контрастирующих П не полностью соответствует расчетным данным. Расхождения объясняются агрегацией частиц некоторых П, и по величине этих расхождений можно судить о степени агрегации. Зная коэфф. агрегации, можно на основании эксперим. данных точно вычислить удельную поверхность П. Для грубых определений явления агрегации можно не учитывать. Дезагрегация частиц нецелесообразна, поскольку она не обеспечит изодисперсности частиц различных П.

М. Гольдберг

**9950. Когезионные свойства соево-алкидных непигментированных и пигментированных защитных пленок для покрытий.** Сноддон, Каррик (Cohesive properties of soya-alkyd unpigmented and pigmented protective coating films. S n o d d o n W. J., Carrick L. L.), Offic. Digest, 1954, 26, № 350, 195—236 (англ.)

Исследована механич. прочность непигментированных и пигментированных пленок на основе алкидных смол, модифицированных соевым маслом. Краски готовились в шаровой мельнице. В качестве пигментов применялись  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  (анатазная форма) и сажа, с тремя различными степенями дисперсности каждый. Объемная конц-ия пигмента в краске варьировалась для  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{TiO}_2$  в пределах 5—45%, а для сажи 5—35%. Р-рителем служил ксилол. Лакокрасочные материалы наносились аппликатором на жест и после сушки снимались с нее с помощью амальгамирования. У полученных пленок определялась прочность на растяжение и релаксация напряжения. Испытания производились на реконструированных динамометрах Гарднера. Приложение классич. теорий вязкоэластичного состояния в отношении релаксации напряжения обнаружило хорошую сходимость с практич. результатами. Теория повышения прочности при введении неэластичных диспергированных шарообразных тел в вязкоэластичную основу не вполне объясняет данные, полученные с пигментированными пленками. Причинами расхождений являются: неоднородность дисперсности частиц пигмента, локализация связи пигмент—связующее на различных участках поверхности раздела фаз, адсорбция сиккатива на частицах пигмента. Эти же причины объясняют различия, полученные в результатах прочности на разрыв для пленок с одним и тем же пигментом. Когезионные механич. свойства пленок, содержащих различные пигменты, сильно отличаются друг от друга

вследствие различия поверхностных свойств этих пигментов. Библи. 97 назв. М. Гольдберг

9951. Ускоренное испытание на атмосферостойкость при различных условиях. Тёльдте (Accelerated weathering under various condetions. Toeldte Walter), Paint Manufact., 1954, 24, № 12, 419—429 (англ.)

Проведены испытания шести образцов эмалевых красок (на масляной основе) на атмосферостойкость в естественных условиях и ускоренным способом по восьми различным циклам. Полученные результаты ускоренных испытаний в основном соответствуют результатам испытания в естественных условиях и позволяют разбить испытывавшиеся краски на три группы, в соответствии с их атмосферостойкостью. М. Гольдберг

9952. Разрушение пленок из алкидных смол. Фицджералд (Deterioration of alkyd resin films. Fitzgerald Emerson B.), Industr. and Engng Chem., 1953, 45, № 11, 2545—2548 (англ.)

Исследовались главным образом алкидные смолы 50%-ной жирности, модифицированные льняным и тунговым маслами. Под влиянием света с длиной волны <3000 Å, в токе сухого O<sub>2</sub> наблюдается разрушение алкидных пленок в результате окисления, с образованием CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O и небольшого кол-ва других летучих в-в. Р-ция происходит в тонком поверхностном слое, пигментированные пленки при этом мелеют. Скорость развития поверхностной эрозии можно определять по данным газового анализа (кол-во летучих продуктов разложения) или микроинтерферометрически. Р-ция протекает также и в глубокие пленки. Скорость процесса в пленках, содержащих 20% рутильной или анатазной TiO<sub>2</sub>, примерно на 20% ниже, чем в чистых пленках. Подобная же колич. поверхностная р-ция происходит и в токе чистого, сухого N<sub>2</sub>, но скорость газообразования в этом случае значительно ниже, несмотря на то, что O<sub>2</sub> в смеси CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O получается за счет групп в смоле, насыщ. кислородом. В пигментированных пленках медленнее появляется почти на той же стадии р-ции, как и под воздействием атмосферного O<sub>2</sub>, но увеличивается пожелтение пленок. При подавлении эрозивной поверхностной р-ции последние могут продолжаться в массе пленки до образования CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O при небольшой скорости. Б. Шемякин

9953. Об ускоренном испытании атмосферостойкости лакокрасочных пленок с учетом действия воды. Бүзер (Zur Frage der Schnellbewitterung von Anstrichen unter besonderer Berücksichtigung der Wasserbeanspruchung. Buser Karl), Chem. Rundschau, 1955, 8, № 5, 98—99; Farbe und Lack, 1955, 61, № 2, 69—70 (нем.)

Изучалось поведение масляных пленок во влажной атмосфере. Проводились ускоренные испытания автолака и антикоррозионных покрытий с помощью аппарата Гарднера. Результаты, полученные при действии воды, тепла и УФ-лучей на пленки автолака, приближаются к полученным в природных условиях, в то время как антикоррозионные покрытия не дают совпадающих результатов, ввиду кратковременности (сравнительно с природными условиями) действия на них воды. Для этих покрытий применимы везерометры с более длительным периодом воздействия воды. М. Ваньян

9954. Причины разрушения красок по дереву. Мур (Reasons why paints do not give expected service. Moore John C.), Amer. Paint J., 1954, 38, № 18, 70, 72, 74, 76, 78, 80, 81, 84, 86, 88—93 (англ.)

Показано, что главной причиной вспучивания и отслаивания красок с наружной стороны деревянных зданий является влага, попадающая различными путями в древесину — из грунта, при таянии снега и т. д. Указаны средства, предупреждающие увлажнение древесины и способствующие сохранению на-

краски — дренаж, вентиляционные стойки и др. Приведено обсуждение доклада. М. Гольдберг

9955. Испытание покрытий для полов. Блуменштейн (Testing floor finishes. Blumenstein Robert R.), Mod. Sanit., 1954, 6, № 9, 28, 48—49, 51 (англ.)

Покрывтия для полов делятся на применяемые для тяжелых условий работы (I), покрывающие проницаемые материалы и износостойкие (гимназического типа) (II). Покрывтия проверяют на стойкость к жидкостям (воде, спирту, керосину), твердость, эластичность, абразивостойкость и отношение к действию восковых составов. Приведены методы испытаний и требования, предъявляемые к покрытиям. В покрытиях II содержание нелетучих более высокое (>40%), чем в покрытиях I (>28%), и, кроме того, они более абразивостойки и составы для их нанесения имеют более высокую вязкость. М. Гольдберг

9956. Разрушение красок. Метод исследования.

Пьюпил (Paint deterioration. A method of investigation. Pupil F.), Paint Manufact., 1954, 24, № 10, 354—360 (англ.)

Принцип метода испытаний атмосферостойкости красок, взамен крышных испытаний на щитах, заключается в том, что перед выбором новой краски опытным специалистом проводятся наблюдения за состоянием окраски изделий, уже находящихся в употреблении, изучаются явления и виды разрушения старой окраски, климатические и другие условия, в которых она эксплуатируется. После выявления основных факторов, вызывающих имеющиеся разрушения, переходят к разработке режима ускоренного воспроизведения этих разрушений в лабор. условиях. Приведены примеры использования данного метода для воспроизведения разрушения красок в атмосфере, загрязненной продуктами сгорания серы, и в воде, среде, содержащей серные бактерии. Этот же метод использован для изучения механизма старения эмульсионных и безмасляных красок, содержащих каишоль и каишольные масла, влияния стеклянкой и металлч. подложки на старение красок в условиях индустриального, приморского и тропич. климатов, непроницаемости красочных пленок. М. Гольдберг

9957. Адгезия красочных пленок к поверхности.

Бобалек (Adherence of paint films. Bobalek E. G.), Metal Progr., 1954, 66, № 2, 113—119 (англ.)

Результаты измерения адгезии, получаемые при сдирании красочной пленки с металлч. поверхности ногтем, путем надрезов бритвой или микроножом Арко, зависят не только от физ. или хемосорбционных сил адгезии, присущих металлу и связующему, но и от ряда других факторов подготовки поверхности, растворимости связующего и сохранения растворимости до конца процесса высыхания пленки, толщины и однородности пленки, подбора разбавителя при проведении процессов отверждения, конденсации влаги на металлч. поверхности перед окраской или адсорбции ее невысохшей краской, добавления поверхностноактивных смачивающих в-в, срока хранения красок, соблюдения режима отверждения пленок, переводимых в необратимое состояние, вида пигментов, входящих в состав краски. М. Гольдберг

9958. Испытания атмосферостойкости различных красочных систем, нанесенных на щиты из *Pinus radiata*. Ходдер, Макней (Exposure tests of various paint treatments applied to *Pinus radiata* weatherboards. Hodder J. G., Mackney A. W.), New Zealand J. Sci. and Technol., 1954, B66, № 1, 32—48 (англ.)

Проведены испытания атмосферостойкости на щитах из быстрорастущей *Pinus radiata*, применяемой для строительства в Новой Зеландии и обладающей мягкой

древесиной. Испытаны различные грунты с предварительным или последующим закреплением сучков в древесине спец. составами, или совсем без закрепления. Установлено, что лишь один состав для закрепления сучков дал удовлетворительные результаты; он готовится из (в вес. ч.) бакелитовой смолы 5, вязковязкого поливинилбутираля 5, метиллованных спиртов 9,5. Однако ни один из этих составов не удлиняет срок службы покрытия. Грунты, пигментированные свинцовым суриком с повышенной добавкой свинцовых белил, лучше, чем чистые свинцовосурьчаные. В качестве отделочного покрытия хорошие результаты показали краски, не содержащие свинцовых белил, изготовленные на основе алкидной смолы, модифицированной большим кол-вом льняного масла. Система покрытия, изготовленного из обычно применяющихся материалов, может выдержать экспозицию 3—4 года. М. Гольдберг 9959. О появлении у лакированных поверхностей способности склеиваться. Бартуш (Über das Klebrigwerden lackierter Oberflächen. Bartusch Werner). Verpackungsrundschau, 1956, 7, № 3, Beil. 19—22 (нем.)

Для появления клейкости у вязкоэластичных в-в, напр. термопластичных тел, достаточно определенного повышения т-ры; в других случаях органич. в-ва — р-рители и пластификаторы, диффундируя в лаковые или пленкообразующие в-ва между молекулами, способствуют увеличению их подвижности и возникновению текучести и клейкости. Клеющие в-ва, специально применяемые для склеивания лакированных поверхностей, содержат определенное кол-во р-рителей, размягчающих лаковые слои и делающих их клейкими. Проведены опыты по измерению сорбции и способности лаковых пленок склеиваться, а также практич. наблюдения чувствительности спирт. лаков к эфирным маслам. Библ. 7 назв. Б. Шемякин

9960 П. Способ приготовления высыхающего углеводородного масла (Procédé de fabrication d'une huile hydrocarbure siccative) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1102676, 25.10.55 [Peintures, pigments, vernis, 1956, 32, № 4, 327 (франц.)]

Высыхающее масло или высыхающий лак получают полимеризацией диолефина, напр. бутадиена, в присутствии натрия. Н. Аграненко

9961 П. Полимеризованные с дидициклопентадиеном полидиолефиновые высыхающие масла. Грин (Heat bodying polydiolenic drying oils with dicyclopentadiene. Green Arthur D.) [Engineering Co.]. Канад. пат. 515722, 16.08.55

Процесс улучшения искусств. диолефинового, или полибутадиенового, высыхающего масла, имеющего сопряженные связи, состоит в смешивании 100 ч. этого масла с 5—40 ч. дидициклопентадиенового углеводорода типа циклопентадиена, метилциклопентадиена или их димеров и нагревании смеси при 200—300°. Полимеризованное высыхающее масло имеет вязкость 0,5—25 пуаз (внутренняя вязкость 0,1—0,4) и представляет собой полимер 70—90 ч. смешанного C<sub>4</sub>—C<sub>6</sub>-диолефина, имеющего сопряженные связи или 70—90% масляного сополимера бутадиена и стирола с 10—30 ч. (%) циклопентадиена. Продукт растворяют в инертном углеводородном р-рителе с т. кип. 80—200°. Б. Шемякин

9962 П. Лак на основе полимера, высыхающий в нормальных условиях. Хаве (Unter normalen Bedingungen trocknender Polymerisationslack. H a v e R o l f v o n) [Siemens & Halske A.-G.]. Пат. ФРГ 935267, 17.11.55

Лак содержит 25—75% полибутадиена с мол. в. 12 000 и 10—50% этиленового производного, напр. стирола. В обычных условиях лаковое покрытие быстро

и равномерно высыхает, даже в толстых слоях. Для получения лака к 100 ч. полибутадиена, нагретого в течение 6 час. с обратным холодильником при т-ре ~150° в токе воздуха, добавляют 100 ч. уайт-спирита и затем 74 ч. этого р-ра смешивают с 24 ч. стирола и р-ром 0,4 ч. перекиси бензола в 1,6 ч. кислоты. Для предотвращения преждевременного отверждения смеси добавляют замедлитель полимеризации, напр. 0,1% гидрохинона. Лаковая смесь в условиях испытания пропиточных лаков (16 час. при 120°) способна равномерно отверждаться в толстых слоях. Высыхаемость лака и степень твердости пленок можно изменять в определенном пределе при изменении кол-ва стирола, который сообщает покрытию прочность и твердость, а полибутадием — пластичность и эластичность. Пленки противостоят воздействию кислот и щел. химикалий. Лак можно пигментировать. При добавлении сиккативов, напр. нафтенатов или резинатов Co, Pb или Mn, лаковое покрытие в тонком слое высыхает на воздухе. Применяется в качестве изоляционного лака, для пропитки катушек в электротехнич. пром-сти и для противокоррозийной защиты. Лак экономичен, получение несложно, исходные сырьевые материалы доступны. Б. Шемякин

9963 П. Лаки и исходные вещества для них — смолообразные производные окиси этилена и фенолов. Отт (Verfahren zur Herstellung eines Lackrohstoffes aus harzartigen Äthylenoxydderivaten von Phenolen und damit erhaltlicher Lack. Ott Gustav H.) [Ciba A.-G.]. Пат. ФРГ 935390, 17.11.55

Для получения лаков, особенно лаков горячей сушки, из смолообразных производных окиси этилена и фенолов пригодны фенолы, содержащие не более двух OH-групп, и особенно такие многоатомные фенолы, как напр. 4,4'-диоксидифенилдиметилметан, 4,4'-диоксидифенилметилметан и 4,4'-диоксидифенилметан; производные окиси этилена, получаемые из них, называют дифенилметановой (I), метилметановой и метановой смолами. Из фенолов пригодны также для получения смолистых продуктов резорцин, гидрохинон и другие многоатомные фенолы. Для получения лака I растворяют в подходящем р-рителе, добавляют р-р остальных компонентов и нагревают. Можно также соединять I со смесью дишандиамиды (II), эфирной смолы (III) и р-рителя и нагревать или р-р I конденсировать с 3—4% II при нагревании, а затем нагревать с нейтр. III и 3—6% II в присутствии таких р-рителей, как напр. этанол, пропанол или бутанол. Приведены 18 примеров получения лаков. Напр., 61 ч. I, растворенной в 40 ч. циклогексанола, 10 ч. о-дихлорбензола, 5 ч. пиклогексанола и 6 ч. толуола смешивают в течение 40 мин. при 120° с 1,83 ч. II. Добавляют 3,66 ч. II, 8 ч. ~75%-ного р-ра бутилового эфира метилглюкомина в бутаноле, 22 ч. бутанола и перемешивают смесь 70 мин. при 120°; получается однородный р-р смолы, который после разбавления обычными р-рителями представляет собой серебристый лак, образующий в процессе горячей сушки при 220° в течение 15 мин. бесцветное, светлое, очень эластичное покрытие. Лак применяют для жестяных консервных коробок, покрытие очень прочно, противостоит воздействию р-рителей, масел, жиров, щелочей и к-т, не желтеет; лакированную жесть можно штамповать без вреда для покрытия. Можно получать золотистые и окрашенные лаки. Б. Шемякин

9964 П. Способ получения лаков, пластмасс, защитных покрытий и пленок на основе триацетата целлюлозы. Тиннусе, Тюмлер (Verfahren zur Herstellung von Lacken, plastischen Massen, Oberflächenschutzschichten und Folien aus Cellulosetriacetat. Thinius Kurt, Thümmeler Wolfgang). Пат. ГДР 10309, 25.08.55



Способ отличается тем, что триацетат целлюлозы применяют в смеси с компонентом, способным к образованию полиаддитивных соединений, преимущественно полиуретанов. Для получения мягкой, механически прочной пленки 7 ч. высушенного триацетата целлюлозы, с содержанием  $\text{CH}_3\text{COOH}$  62—62,5% и вязкостью по Фикенчеру  $K. 10^3 = 90$ , растворяют в 90 ч. дихлорметана и к р-ру прибавляют свежеприготовленную смесь в р-ре 3 ч. дихлорметана, состоящую из 0,94 ч. толуолдизоцианата и 2,56 ч. полиэфира, содержащего свободные гидроксильные группы и полученного из 3 молей адипиновой к-ты, 1 моля триметилпропана и 3 молей 1,3-бутилгликоля. Приготовленная смесь используется непосредственно для получения пленки, но может также храниться в течение нескольких дней при  $\sim 20^\circ$ . Соотношения компонентов могут быть изменены, к смесям могут быть добавлены пластификаторы, а полиаддитивная р-ция может быть ускорена с помощью нагрева или добавления катализаторов.

Н. Аграненко  
9965 П. Способ получения водостойких и нестирающихся покрытий из клеевых красок. Кительбергер, Боллингер (Verfahren zum Herstellen von wasser- und reibfesten Leimfarbenanstrichen. Kittelberger Paul, Bollinger Jacob). Пат. ФРГ 933855, 6.10.55

Клеевые краски, содержащие в качестве связующего производные целлюлозы, напр. метилцеллюлозу, крахмал или отходы крахмала, смешивают с эмульсией синтетич. смолы, а после нанесения и сушки полученное покрытие опрыскивают р-шителем, растворяющим искусств. смолу. В качестве р-шителя применяют спирт, бутанол и др. При этом после улетучивания р-шителя на поверхности образуется защитная гидрофобная нестирающаяся пленка. Для смешивания берут 90—80% клеевой краски из растительного клея и 10—20% эмульсии синтетич. смолы. Н. Аграненко

9966 П. Эмульсии для покрытий. Лоренц (Überzüge bildende Emulsionen. Lorentz Guido) [Farbwerke Hoechst. A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 933354, 22.09.55

Эмульсии кислородных смол в р-рах поливинилового спирта содержат помимо обычных отвердителей еще 0,1—5 об. % оксальдегидов, считая на эмульсию, и в данном случае полувывсыхающие или высыхающие масла, или водостойкие алкидные смолы, или дисперсии полимеров. В качестве оксальдегида можно взять альдоль или альдольсодержащую альдегидную смесь (с содержанием альдоля  $> 50\%$ ). Пример: 95 ч. эмульсии кислородной смолы, 95 ч. дисперсии поливинилацетата (содержащую эмульгатор — поливиниловый сп.), 10 ч. касторового масла, 0,4 объема. ч. альдоля и 2 мл 20%-ной соляной к-ты, смешивают с помощью быстроходной мешалки. Смесь, нанесенная на стекло, дерево, бетон или другую поверхность, образует пленку, которая после 6 час. сушки на воздухе и погружения на 24 часа в воду остается стойкой к пропитанию влажной тряпкой.

Н. Аграненко  
9967 П. Эмульсии для защитных покрытий (Emulsion für Schutzüberzüge) [Firma Paul Lehler]. Швейц. пат. 297023, 17.05.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 6, 1386 (нем.)]

Эмульсия содержит воду, эмульгаторы, связывающие в-ва и мелкодисперсные пигменты и наполнители, отдельные частички которых покрыты водоотталкивающим агентом (жир, воск, парафин, парафиновый гач, казеин, озокерит, битум, лек. высококипящие смоляные или нефтяные масла), и поэтому имеет гидрофобные свойства. Эмульсионное покрытие отличается высокой атмосферостойкостью.

Б. Энглин  
9968 П. Способ получения покрытого состава типа масло в воде, пигмент в масле. С м и т (Oil-in-water,

pigment-in-oil coating compositions and method of making them. Smith Richard G.) [The Sherwin-Williams Co.]. Пат. США 2719133, 27.09.55

Эмульсионный покрытый состав состоит из прерывной водонесемывающей и непрерывной водн. фазы. Первая содержит диспергированный в ней гидрофобный или олеофильный пигмент, покрытый на поверхности органич. соединением. Последнее может быть полиарным водорастворимым комплексом  $\text{Cr}$ -соединением, содержащим по крайней мере одну органич. кислотную группу, которая, если она находится в форме монокарбоновой к-ты, растворима в масляно-смоляном лаке, не растворима в воде и во всяком случае содержит один понно-ассоциированный галлоид во внешней координационной сфере. Частички пигмента окутываются этим покрытием перед добавлением его к эмульсии. Прерывная пигментированная фаза способна образовывать после высыхания сплошную твердую, блестящую пленку.

Б. Шемякин  
9969 П. Способ получения пигментов в чешуйчатой форме. Эрангель (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Pigmenten in Schuppchenform aus dehnbaren Materialien. Herenguel Jean François Germain) [Tréfileries et Laminaires du Havre]. Пат. ФРГ 933474, 29.09.55

Соотношение между величиной поверхности частиц чешуйчатого пигмента и их толщиной ( $\epsilon$ ) определяет способность частиц всплывать («лифтинг»), но при размоле в шаровой мельнице максим. всплываемость достигается при ограниченном значении степени дисперсности и это соответственно уменьшает укрывистость пигмента, который не приобретает желаемых свойств. Напр., для  $\text{Al}$  при среднем диаметре ( $D$ ) чешуйчатых частиц 10 и 5  $\mu$  и средней  $\epsilon = 0,5—0,4 \mu$ , т. е. при соотношении  $D^2/\epsilon$ , равном 200—250 и 93, укрывистость составляет соответственно 8000—10 000 и 15 000  $\text{см}^2/\text{г}$  и способность всплывать 50—75 и 30%. Предложено получать металлич. и неметаллич. пигменты в чешуйчатой форме развальцовыванием жидкой кашицы исходных пигментных материалов (I), суспендированных в жидкотекучей среде носителя (II). В качестве металлич. I применяют  $\text{Al}$ ,  $\text{Cu}$ -сплавы, нержавеющую сталь,  $\text{Pb}$ , железные и благородные металлы, в качестве неметаллич. I — материалы на основе термопластич. смол или парафиновых углеводородов с очень высоким мол. весом, напр., полиэтилен I может быть  $\text{Al}$ -стружкой, распыляемой в расплавленном состоянии в струе водяного пара с получением зерен размером 0,1—0,5 мм, а при применении других металлов — размером 0,01—0,05 мм. В качестве II, как смазочного в-ва, можно применять в-ва, не ухулашающие теплостойкость частиц, напр. углеводороды (триацетатоминералкилсульфонат), масла и для облегчения развальцовывания 2—10% свободных жирных к-т и смачивающие в-ва. В случае применения бензола и его высших гомологов или легкого масла с 2—80% минер., растительного или животного масла кол-во I (в кг) на 1 л II составляет для  $\text{Cu}$ -сплавов 1,5—6, для  $\text{Al}$  0,5—2. При развальцовывании  $\text{Al}$  во II, состоящем из 3 л толуола и 30 г стеариновой к-ты на 1 кг  $\text{Al}$ , при начальных  $\epsilon$  2,6  $\mu$ ,  $D$  120  $\mu$ , укрывистость 1520  $\text{см}^2/\text{г}$  и способность всплывать 0%, через 17 час. после начала процесса  $\epsilon$  0,13  $\mu$ ,  $D$  8  $\mu$ , укрывистость 30 000  $\text{см}^2/\text{г}$  и способность всплывать 85%. Процесс развальцовывания проводят при комнатной или для ускорения повышенной т-ге, для металлов до 80—125°, для неметаллич. красящих в-в до 30—80°. Спец. устройство для развальцовывания представляет собой не менее двух вращающихся валков небольшого диаметра, к которым I, суспендированная в II, подается насосом и затем может циркулировать в этой системе по особому трубопроводу неоднократно. Средний размер роликовых валков 75 мм, рабочих валков 8 мм,

длина последних 12 мм, кол-во 15, 1400 об/мин.; сближение валиков и давление их на пигментные частицы при помощи пружины натяжения составляет 100 кг, оно должно быть максимальным, но не приводить к склеиванию, сспрессовыванию частиц. Способ применения спец. валиков может быть таков, что достаточное кол-во вальцовых устройств устанавливается друг за другом и при последовательном прохождении суспензии, из последней системы должен выходить пигмент с желаемыми свойствами. Для начальной стадии получения частиц с толщиной 0,1 мм, диаметр валков 15—20 мм; к концу процесса, когда толщина частиц измеряется микроном, валки применяют возможно меньшего диаметра.

Б. Шемякин

**9970 П. Способ получения хроматических пигментов.** Винтербергер, Шваб, Эбель (Verfahren zur Herstellung farbiger Pigmente. Wintersberger Karl, Schwab Willi, Ebel Friedrich) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 935389, 17.11.55

При нанесении на силикатный субстрат типа монтмориллонита (I) р-ра органич. красителей катионы основных красителей могут более или менее прочно фиксироваться между анионными силикатными слоями, а кислотные красители могут только поверхностно адсорбироваться и легко вымываются. Нерастворимые красители таким путем связать с силикатом невозможно. Предложен способ получения хроматич. пигментов (II), который состоит в том, что тонкоразмолотый порошок I или соответствующих минералов (напр., бентонита), при высоких т-рах и уменьшенном давлении подвергают воздействию паров неразлагающихся испаряемых органич. красителей; последние можно также испарять в токе инертного газа или нагревать смесь I с тонкоразмолотым красителем. В последнем случае результаты лучше, получаемые II более или менее глубоко прокрашиваются. Предварительной обработкой субстрата, напр. высушиванием при высоких т-рах или активированием к-тами, можно получить II различных оттенков и прочности. Применены красители из группы антрахинона, полиеновые, азо- и азометиновые красители, индиго, индигоидные и металлич. комплексные красители. Примеры получения II: 1) тонкоразмолотый порошок смеси из 10 ч. воздушно-сухого бентонита и 1 ч. фталоцианина меди нагревают несколько часов под давл. 2—3 мм при 400—500°; получают II глубокого голубовато-зеленого цвета; 2) 20 ч. активированного HCl и высушенного при 120° бентонита тонко размалывают с 1 ч. 1,4-ди-(бензоил-амино) антрахиноном, после чего смесь нагревают несколько часов под давл. 2—3 мм и т-ре ~250°; получают II с интенсивной коричневой окраской; 3) тонкоразмолотую смесь 10 ч. воздушно-сухого бентонита с 1 ч. 1-аминоантрахинона нагревают под нормальным давлением 2—3 часа до 200—240°; получают II шоколадно-коричневого цвета; 4) Смесь 10 ч. бентонита с 1 ч. индиго тонко размалывают и нагревают под давл. ~10 мм несколько часов до 260—300°; получают II интенсивного темно-синего цвета. II пригодны для пигментирования лаков, для полиграфич. целей, для тканей, дерева, металла, кожи и окраски пластмасс в массе.

Б. Шемякин

**9971 П. Новые пигменты и способ их получения.** Галле (Pigments nouveaux et leur procédé de préparation. Gallet J.). Франц. пат. 1106066, 12.12.55 [Peintures, pigments, vernis, 1956, 32, № 4, 326 (франц.)]

Казени, или подобный ему продукт, подкрашивают, превращая в нерастворимый цветной пигмент.

Н. Аграненко

**9972 П. Способ получения набора красок и подобных материалов для художников** (Procédé de préparation

d'assortiments de couleurs pour peintres et produits ainsi obtenus) [Koninklijke Fabrieken Telens and Zoon N. V.]. Франц. пат. 1102698, 25.10.55 [Peintures, pigments, vernis, 1956, 32, № 4, 331 (франц.)]

К пигментам различного цвета, затертым на одном и том же масле, добавляют в-ва, способные замедлять или ускорять высыхание с тем, чтобы уравнивать время сушки красок, входящих в набор. Н. Аграненко

**9973 П. Атмосферостойкие покрытия на основе водорастворимых красок.** Мейер (Wetterfeste Überzüge ergebende wässrige Anstrichfarben. Meier Egon) [Deutsche Magnesit A.-G.]. Пат. ФРГ 926084, 7.04.55

Покрытия получают из р-ра  $MgCl_2$  с соответствующим кол-вом жженой магнезии и необходимого пигмента, с добавлением воды. р-ра метилцеллюлозы, которая утрачивает способность растворяться в воде после высыхания. Напр., к 50 ч.  $MgCl_2$  (20% р-р) добавляют 20 ч. жженой магнезии, 10 ч. пигмента и 20 ч. метилцеллюлозы (5%-ный р-р в водн. р-ре щелочи).

Н. Аграненко

**9974 П. Малирная краска.** Ружичка (Anstrichmittel. Ruzicka Gerhard) [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 913459, 14.06.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 8, 1851 (нем.)]

Малирная краска отличается от описанной в пат. ФРГ 911998 (РЖХим, 1956, 20908) содержанием цинк-аммонийфосфата, полученного из технич. фосфорной к-ты, и дает матовую, свободную от трещин окраску.

К. Бокарев

**9975 П. Краска для получения декоративного эффекта растрескивания.** Гонсалес (Peinture pour l'obtention d'effets de craquelé. Gonzales Georges) [Soc. Chimique des Murcoux]. Франц. пат. 1108988, 19.01.56 [Peintures, pigments, vernis, 1956, 32, № 4, 331 (франц.)]

Для получения краски используется избирательная смачиваемость некоторых смесей пигментов, проявляющаяся при смешивании их со связующими в-вами и вызывающая всплывание отдельных составных частей смеси на поверхность.

Н. Аграненко

**9976 П. Усовершенствование способа обработки высыхающих масел, применяемых в производстве линолеума и подобных ему материалов** (Perfectionnements apportés aux modes de traitement d'huiles siccatives, à utiliser dans la fabrication du linoléum et de revêtements similaires) [Linoëum Mfg Co. Ltd]. Франц. пат. 1096492, 21.06.55 [Peintures, pigments, vernis, 1955, 31, № 12, 1100 (франц.)]

При окислении через масло продувают некоторое кол-во азота с целью отрегулировать р-цию окисления так, чтобы помешать вредному действию поверхностного окисления масла.

Н. Аграненко

**9977 П. Способ получения лаков с повышенной скоростью высыхания из масел с ненасыщенными связями.** Уиб (Verfahren zur Herstellung von Erzeugnissen mit verbesserten Trocknungseigenschaften aus ungesättigten fetten Ölen. Wiebe Leonard Peter) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 927460, 9.05.55

Масло (напр., соевое или льняное масло, рыбий жир) с йодным числом >120 нагревают до 100—250° (лучше до 150—200°) в присутствии (0,5—10 вес. % от масла) перекиси. Применяемая перекись содержит третичную алкилпероксидную группу, которая может быть непосредственно связана с другим атомом С. Напр., в качестве перекиси применяют ди-трет-бутилпероксид. Перекись вводят частями или непрерывно, до нагревания или в масло, предварительно нагретое до т-ры обработки. Приводятся таблицы сравнительных испытаний масел, обработанных в присутствии пере-

кисей и без них, на скорость высыхания (первые высыхают быстрее).

**9978 П.** Состав для отделки дерева и способ его получения. Лайонс (Wood finishing composition and method of making. Lyons Franke H.) [E. L. Bruce Co.]. Канад. пат. 516082, 30.08.55

Пенетрирующий, закрывающий поры древесины состав для отделки деревянных поверхностей представляет собой содержащий металл. сиккатив р-р смолы. Последняя является продуктом р-ции 30–50%-ных жирных к-т высыхающего масла, с общим содержанием элестеариновой и ликановой к-т 0–40% от веса масла, 18–35% пентаэритритового эфира канифоли с кислотным числом  $\leq 20$ –29, 10–15% пентаэритрита и 5–15% дилеиновой к-ты. Большая часть всех ингредиентов смеси полностью взаимодействует между собой при нагревании до 204–232°, а затем она почти полностью взаимодействует с 11–20% фталевой ангидрида при той же т-ре. Смола имеет кислотное число порядка 20–85 и вязкость  $\sim 0,321$ – $0,144$  пуаз после растворения на холоду в р-рителе. Б. Шемякин

**9979 П.** Способ приготовления средства для протравливания хвойной древесины. Мелленхейм (Verfahren zur Herstellung eines Mittels zum Beizen von Nadelholz. Mellenheim Julius, Mell von). Пат. ФРГ 900013, 17.12.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 21, 4964–4965 (нем.)]

К водн. дисперсиям искусств. смол, не содержащим р-рителя и содержащим пластификатор, эмульгирующие и суспендирующие в-ва, с добавлением (или без добавления) к ним тонко раздробленных в воде, не растворимых в ней светопрозрачных органич. красителей, постепенно прибавляют, при непрерывном размешивании, р-ры солей металлов, обычно применяемых для протравливания древесины (напр., щел. хроматов, хлорной меди и т. п.), с добавленным к ним  $\text{NH}_3$ . В качестве смол особенно пригодны поливинилацетат и сополимеры винилацетата и винилхлорида. Древесину можно предварительно протравливать пирогаллолом или пирокатехином. Протравленное таким способом дерево сохраняет свой природный внешний вид и становится водо- и жироупорным. Ю. Вендельштейн

**9980 П.** Подмазки (шпатлевки) (Enduits) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1106497, 19.12.55 [Peintures, pigments, vernis, 1956, 32, № 4, 331 (франц.)]

Связующего в подмазке содержится  $\geq 6\%$  и оно состоит не менее чем на 80% из алкидной высыхающей смолы. Соотношение связующего к наполнителю составляет примерно 1:15.

**9981 П.** Специальные подмазки (шпатлевки) для наружных работ. Кёнек, Нелсон (Enduits superficiels pour extérieurs. Koenecke Donald F., Nelson Joseph F.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1105028, 25.11.55 [Peintures, pigments, vernis, 1956, 32, № 4, 331 (франц.)]

Подмазки содержат полимер бутадиена и  $\geq 1\%$  не растворимого в воде мыла — производного поливалентного металла и органич. к-ты, содержащей 8–34 атома С.

**9982 П.** Краска для игрушек. Сула (Nouvelle peinture et son application à la décoration des jouets. Soula J.). Франц. пат. 1104965, 25.11.55 [Peintures, pigments, vernis, 1956, 32, № 4, 331 (франц.)]

На игрушки из резины, или пористой резины наносят покрытие известного типа, состоящее из бесцветного лака с добавлением пигмента и фосфоресцирующего состава постоянного или переменного действия.

**9983 П.** Способ изготовления облицовочных плиток из дерева (Verfahren zur Herstellung fliesenartiger

Holzfaserhartplatten) [Wirus Hartplatten-Ges. m. b. H.]. Пат. ФРГ 925036, 10.03.55

На деревянную плитку с одной или обеих сторон напрессовывается пленка, лучше всего из фенольной смолы, а затем на нее наносится лаковое или эмальное покрытие.

**9984 П.** Способ горячей сушки лаков. Лангер (Verfahren zum Einbrennen von einbrennbaren Lacken. Langer Wilhelm) [Kurt Herberts and Co. vorm. Otto Louis Herberts]. Пат. ФРГ 935836, 1.12.55

Способ горячей сушки лаковых покрытий путем облучения или нагревом в электр. поле отличается тем, что для контроля процесса сушки в лак добавляют хим. соединения, напр. гидроокиси или углекислые соли тяжелых металлов, которые при определенной т-ре и через определенное время резко изменяют свой цвет. В качестве таких соединений можно применять также растворимые окрашенные в-ва, улетучивающиеся при нагревании (особенно, хиноны, основные и азокрасители, которые добавляют в лак или краску). Напр., в светло-серый грунт горячей сушки на основе синтетич. смол добавляют 0,5% азокрасителя, полученного из диазотированного ксалидина и  $\beta$ -нафтола. Через 45 мин. при 130° покрытие, имеющее обычную толщину, приобретает первоначальный светло-серый цвет.

**9985 П.** Полировочный состав для окрашенных поверхностей, например, автомобилей. Пробст, Корн, Фишер (Hochglanzpoliermittel für Autolackierungen und andere lackierte Flächen. Probst Karl, Korn Franz, Fischer Otto). Пат. ГДР 10004, 4.07.55

Полировочный состав представляет собой эмульсию или восковую пасту, к которой добавлена смесь, состоящая из кальцинированного глинозема или другого соответствующего шлифующего материала, ализаринового масла и гексантриола. Напр., в 65 ч. эмульсии воды в масле вводят 25 ч. кальцинированного глинозема, 5 ч. ализаринового масла и 5 ч. гексантриола. При этом образуется эмульсия, из которой частично высаживаются тяжелые частицы кальцинированного глинозема. Эмульсия гомогенизируется путем встряхивания, после чего может применяться для полирования.

**9986 П.** Способ получения и применения черной краски для гектографа. Драутц (Noir hectographique, son procédé d'obtention et ses applications. Drautz Walter G.) [General Aniline Film Corp.]. Франц. пат. 1106302, 16.12.55 [Peintures, pigments, vernis, 1956, 32, № 4, 326 (франц.)]

Смешивают (в вес. ч.) 35–45 кристаллиолета, 40–45 хризидина и 15–20 синего родулина. Смесь диспергируют в воде, после чего дисперсию высушивают.

**9987 П.** Перевод типографской краски в нерастворимое состояние путем воздействия титаната или цирконата (Insolubilisation de l'encre d'imprimerie par réaction sur un ester de titane ou de zirconium) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Франц. пат. 1109569, 31.01.56 [Peintures, pigments, vernis, 1956, 32, № 4, 331 (франц.)]

К типографской краске добавляют способное к полимеризации органич. полигидроксильное соединение и на полученную жидкую смесь воздействуют, в стехиометрич. соотношении, титанатом или цирконатом алифатич. спирта, содержащего 1–8 атомов С.

См. также: Ангидриды жирных к-т 9471. Св-ва полимеров 8268. Эпоксидные смолы 9832. Покрытия из эпокси-смол 8637. Алкидные смолы 9895. Р-ция диоксидифенилпропана с  $\text{CH}_3\text{O}$  8315. Хлоркаучук в красках



9764. Органические пигменты 9540. Р-римость красителей 9538. Пигментная дисперсия 9910. Глицеролиз масел 10154. Алюминиевые мыла 9476. Защита от коррозии 10559, 10560. Опред. примесей в маслах 10147. Опред. бензойной к-ты в алкидных смолах 8586

# ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ.

## ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

Редактор А. П. Хованская

9988. Экстрактивные компоненты из ядровой древесины калифорнийского кедра. I. Выделение карвакрола, гидротимохинона и тимохинона. Заварин, Андерсон (Extractive components from incense-cedar heartwood (*Libocedrus decurrens* Torrey). I. Occurrence of carvacrol, hydrothymoquinone, and thymoquinone. Zavarin Eugene, Anderson Arthur B., J. Organ. Chem., 1955, 20, № 1, 82—88 (англ.).

Экстрактивные в-ва (ЭВ) ядровой древесины (*Libocedrus decurrens* Torrey) содержат 34% карвакрола, 1,08% гидротимохинона и 21,7% тимохинона (кол-во двух последних компонентов могут несколько взаимно меняться). ЭВ защищают древесину кедра от действия различных дереворазрушающих грибов. Наиболее сильным из ЭВ антиокисным в-вом, является карвакрол. Приведена методика выделения ЭВ и схема разделения ацетонового экстракта. М. Чочиева

9989. О составе гемиллюлозной и целлюлозной фракций оболочки семян хлопчатника. Тер-Капанетян М. А., Докл. АН АрмССР, 1956, 22, № 5, 209—213 (рез. арм.).

В гемиллюлозной фракции оболочек семян хлопчатника найдены ксилоза, глюкоза и рамноза. В целлюлозной фракции оболочек идентифицированы глюкоза и ксилоза. А. Хованская

9990. Растворимый в воде арабoglукуроноксилан из древесины *Picea excelsa*. Саарнио (A water-soluble arabo-glucurono-xylan from spruce wood (*Picea excelsa*). Preliminary communication. Saarnio Jouko, Suomen kem., 1956, 29, № 2, B35—B37 (англ.).

Приведены методика выделения из древесины *Picea excelsa* растворимого в воде полисахарида, состоящего из ксилозы, арабинозы и 4-О-метилглюкуроновой к-ты, и структура его элементарного звена. См. также 1955, 47725. Ю. Вендельштейн

9991. Влияние нагревания на свойства химический состав древесины Дугласовой пихты и ее основные компоненты. Митчелл, Сиборг, Миллетт (Effect of heat on the properties and chemical composition of douglas-fir wood and its major components. Mitchell R. L., Seborg R. M., Millett M. A., J. Forest Prod. Res. Soc., 1953, 3, № 4, 38—42, 72—73 (англ.).

При нагревании древесины Дугласовой пихты (в виде срезов и предварительно проэкстрагированных опилок), а также ее отдельных компонентов (лигнина, α-целлюлоза, гемиллюлоза) при различной т-ре и в течение различного времени, в закрытой и открытой системах, с циркуляцией воздуха или азота и без нее, установлены изменения не только в хим. составе летучих в-в и в остатке, но и в гигроскопичности остатка и его размерах. Ф. Березин

9992. Влияние нагревания на объемную стабилизацию древесины. Сиборг, Таркоу, Стамм (Effect of heat upon the dimensional stabilization of wood. Seborg R. M., Tarkow Harold, Stamm Alfred J., J. Forest Prod. Res. Soc., 1953, 3, № 3, 59—67 (англ.).

Объемная стабилизация древесины, вызванная нагреванием в более жестких условиях, чем условия высушивания, не связана с образованием поперечных эфирных связей, как предполагалось раньше. Приведены факторы, влияющие на объемную стабилизацию древесины, и указаны изменения, происходящие в древесине (потери прочности и сопротивления на износ). М. Чочиева

9993. Новое в химии и технологии лигнина. Желтухин Д. В. Природа, 1956, № 9, 111—112. Сообщение о конференции по химии и технологии лигнина, состоявшейся в июне 1956 г. А. Х.

9994. Химическое стимулирование сосен для производства канифольно-скипидарных продуктов. Андерсон (Chemical stimulation for wood naval stores production. Anderson Arthur B., Naval Stores Rev., 1955, 65, № 5, 8—9 (англ.).

В заболонной части дерева — сосна (С I) diam. 21,5 см и сосна (С II) diam. 28—38 см — на высоте ствола 40,5 см от земли тонким и острым металлич. инструментом произведены поперечные надрезы по древесине под небольшим углом к низу глубиной 9—10 см и тотчас после этого в рану (до момента ее заполнения) введен стимулятор — 40%-ная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. При анализе образцов, отобранных от таких деревьев через год путем просверливания на глубину 9—10 см на уровне раны и на уровнях 7, 5, 15 и 30 см выше и ниже раны, установлено, что образцы, взятые на уровне раны, содержали в среднем в случае С I ~50%, а в случае С II ~45% смолы. Общий выход смолы из образцов, взятых на 15 см вверх от раны и на 15 см вниз от нее, составил в среднем для С I 29,7%, а в случае С II 28,9%. Общий выход смолы из образцов, взятых на 60 см от почвы, составил в среднем для С I 18,2% и для С II 20,8%. Л. Коршун

9995. Улучшение качества сырья — важный резерв увеличения выработки спирта. Гринштейн И. М., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 6, 6—7

9996. Исследование состава гидролизного лигнина. Богомолов Б. Д., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 5, 15—17. См. РЖХим, 1956, 52730.

9997. Использование гидролизного лигнина в строительной промышленности. Сухановский С. И., Тр. Ленингр. лесотехн. акад., 1956, № 75, 157—162. Отмечается возможность использования лигнина в кирпичном произ-ве (красный пористодырчатый кирпич), в цементной пром-сти (интенсификатор цемента и одновременно пластифицирующая и микропеннообразующая добавка к цементу) и для произ-ва лигнито-волоконистых плит различного назначения (холодильная пром-сть, строительная, мебельная). А. Хованская

9998. Лигнин — высококалорийное топливо. Медведев С. Ф., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 6, 24

Описана схема сушки гидролизного лигнина и его сжигания на Саратовском гидролизном з-де. А. Х.

9999. Зависимость пропитки древесины, в частности сосновой и еловой, от различных факторов. Колъо (Die Abhängigkeit der Tränkmittelaufnahme des Holzes von verschiedenen Faktoren unter besonderer Berücksichtigung von Kiefer und Fichte. Koljo Boris, Holz Roh- und Werkstoff, 1953, 11, № 8, 303—311 (нем.).

10000. Об ошибках, допускаемых при защитной обработке древесины. Вейссе (Über Fehler beim Holzschutz. Weiß G. G. B. D.), Holz (B. R. D.), 1956, 10, № 3, 60—62 (нем.).

Отмечается необходимость правильного выбора антисептиков и антипиренов и способа консервирования.

Напр., не применимы для консервирования влажной древесины маслянистые составы; для древесины, соприкасающейся со строительными р-рами, NaF, образующий с известью инертный фтористый кальций и т. д.

Н. Рудакова

**10001.** Опыт консервирования деревянных столбов в Германии. Смит (German experience on the preservation of wood poles. Smith D. N.), Techn. Rept. Electr. Res. Assoc., 1955, № 0/T18, 5 pp. (англ.) Рассмотрены способы предварительного консервирования сосновых и еловых телеграфных столбов и предотвращения дальнейшей порчи древесины поврежденных столбов, находящихся в эксплуатации.

Н. Рудакова

**10002.** Хороший способ консервирования древесины: погружение неокоренной древесины в пресную воду. Бенуа (Un bon procédé de conservation des bois: l'immersion des grumes en eau douce. Benoit J.), Bois et forêts trop., 1953, № 31, 42—49 (франц.)

**10003.** Пропитка щепы в процессе сульфитной варки. Задлер, Трантина (Über die Durchtränkung beim Sulfitchochprozess. Sadler Hans, Trantina Othmar), Das Papier, 1955, 9, № 13-14, 317—326 (нем.; рец. англ., франц.)

Освещены методы проведения и результаты опытных сульфитных варок щепы (машинной рубки), которая подвергалась предварительной обработке (вакуумирование, пропарка при атмосферном и повышенном давлении, пропарка с быстрым снижением давления — Va-Purge Prozess). Установлено, что наиболее полное удаление воздуха из щепы и ее пропитка достигается использованием процесса предварительной пропарки щепы с быстрым снижением давления (Va-Purge Prozess) в несколько ступеней. См. также РЖХим, 1955, 6656—6667.

М. Белецкая

**10004.** Автоматическое управление сдвукими. Николаев А. С., Хохлов К. М. (Automatický řízení odplynování. Nikolajev A. S., Chochlov K. M.), Papír a celulóza, 1955, 10, № 11, 243—244 (чеш.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 20945.

**10005.** О восстановительном щелочном разложении растительных веществ. V. Применение ронгалита. Яйме, Вёрнер (Pflanzenstoffen. V. Die Verwendung von Rongalit. Jaume Georg, Wörner Günther), Papier, 1954, 8, № 7/8, 128—129 (нем.) Полная или частичная замена Na<sub>2</sub>S в сульфатном щелоке на ронгалит (формальдегидсульфоксидат Na), как и в случае дитионита, увеличивает выход полисахаридов и среднюю степень полимеризации, снижает содержание лигнина и образование дурно пахнущих сернистых соединений. Часть IV см. Holz als Roh- und Werkstoff, 1952, 10, 244.

Е. Калиновская

**10006.** Сульфатные варки бамбука. Часть I. Расход химических реагентов. Маусента (竹材のクラフト蒸解に関する研究. 第1報. アルカリ消費量について. 松下爲隆), 鹿児島大学教育学部研究紀要, Kagoshima дайгаку кёикугакубу кэнкю кёи, Bull. Educ. Res. Inst. Fac. Educ., Univ. Kagoshima, 1955, 7, 165—169 (япон.; рец. англ.)

Оптимальные условия варки: 20% активной щелочи (NaOH + 0,5 Na<sub>2</sub>S), считая на вес сухого бамбука, жидкостный модуль 7,5; максим. т-ра 165°, продолжительность варки 2,5 час., выход небеленой целлюлозы 34,6% (на вес сухого бамбука); содержание активной щелочи в отработанном щелоке 2,4%. Целлюлоза содержит 4,46% лигнина; 22% пентозан, перманганатная жесткость 8,8.

А. Хованская

**10007.** Сортирование сульфатной целлюлозы. Эберсол, Симмонс (Screening of sulphate pulp.

Ebersole W. M., Simmons W. B.), Tappi, 1955, 38, № 7, 442—444 (англ.)

Описана новая усовершенствованная установка для сортирования крафтцеллюлозы. Сортирование осуществляется в две ступени: первая ступень характеризуется высокой конц-ей массы и максимально высокой нагрузкой отдельных сортировок, а вторая — низкой конц-ей массового потока, давление которого в отдельных сортировках поддерживается постоянным, что оказывает большое влияние на чистоту отсортированной целлюлозы. Оптимальные условия сортирования достигаются при максим. загрузке сортировок. В установку включена запасная сортировка, работающая при высоких конц-ях потока. Схема установки обеспечивает сортирование крафтцеллюлозы без добавлений в поток пеногасителя.

М. Белецкая

**10008.** Технология процесса варки жестких сульфатных целлюлоз. Суревич (Rozważania nad technologią procesu warzenia twardych mas celulozowych siarczanych. Szwedz Włodzimierz), Przegl. papier., 1956, 12, № 7, 198—202, 211—217 (польск.; рец. русс., англ.)

Проанализированы показатели процесса сульфатных варок на существующих и вновь проектируемых сульфат-целлюлозных з-дах. По мнению автора, процесс варки может быть интенсифицирован сокращением времени оборота варочных котлов с одновременным увеличением кол-ва щелока по отношению к древесине

А. Хованская

**10009.** Промывка крафтцеллюлозы на вакуум-фильтрах. Калхун (Kraft brown stock washing on vacuum filters. Calhoun T. B.), Paper Mill News, 1954, 77, № 31, 23—25 (англ.)

Непрерывный процесс промывки крафтцеллюлозы на вакуум-фильтрах осуществлен по принципу противотока. Для разбивания, сбора и удаления пены требуется установка спец. приспособлений.

М. Белецкая

**10010.** Борьба с запахами на сульфатцеллюлозном заводе. Фон-Берген (Odor counteraction in kraft mill operations. Von Bergen John M.), Southern Pulp and Paper Manufacturer, 1954, 17, № 8, 60, 62—64, 66 (англ.)

Приведены данные о составе конденсата от сдвучных паров, содержащихся в нем дурно пахнущих в-вах и необходимости их устранения.

М. Белецкая

**10011.** Получение полуцеллюлозы из лиственных пород восточного Техаса. Кулман (The semichemical pulping process for East Texas hardwood. Kuhlman Myron G.), J. Forest Prod. Res. Soc., 1954, 4, № 3, 136—138 (англ.)

**10012.** О белении целлюлозы, полученной по способу Унгерера. Задлер, Беллак, Ниль (Über die Bleiche von Ungerer-Zellstoffen. Sadler Hans, Bellak Fritz, Niel Reinfried), Österr. Papier-Ztg., 1954, 60, № 1, 7, 9, 11, 13 (нем.)

Начало см. РЖХим, 1956, 17739.

**10013.** Перекисная отбелка при ультравысокой концентрации массы. Нолан, Армстронг (Ultra high density peroxide bleaching. Nolan William J., Armstrong Bruce), Paper Ind., 1954, 36, № 6, 595—596 (англ.)

Описаны схема процесса и условия отбелки. Н. Майт **10014.** Образование узлов при отбеливании целлюлозы и древесной массы высокой концентрации. Нолан, Армстронг (The problem of knot formation in high-consistency bleaching. Nolan William J., Armstrong Bruce), Paper Ind., 1954, 36, № 7, 707—710 (англ.)

**10015.** Литература по целлюлозе и другим материалам целлюлозно-бумажной промышленности. Введение. Льюис (The literature of cellulose and other

materials related to the pulp and paper industry. Introduction (Lewis Harry F.), Tappi, 1954, 37, № 9, 152A (англ.)

Введение к симпозиуму на указанную тему, состоявшемуся на совместном заседании Отделения химии целлюлозы и Отделения хим. литературы Американского хим. об-ва 29 марта 1954 г. См. реф. 10016—10021.

**10016. Литература по целлюлозе и родственным материалам.** Хирон (The literature of cellulose and related materials. W. M. Heaton), Tappi, 1954, 37, № 9, 152A—157A (англ.)

Справочные таблицы по всей литературе, кроме книг. Издания сгруппированы по профилю (например, специально целлюлоза, органич. химия, физ. химия, аналитич. химия, технология и т. п.). В таблицах указаны: название, страна, периодичность, год начала издания.

**10017. Реферативная и обзорная литература по химии целлюлозы и смежным областям.** Браун (Abstract services covering the chemistry of cellulose and related fields. Brown Curtis L.), Tappi, 1954, 37, № 9, 157A—168A (англ.)

Систематизированный обзор литературы и аннотированный библиографич. список изданий, 207 назв.

**10018. Основная литература в области целлюлозы и родственных материалов.** Джан, Холмберг (The literature in the field of cellulose and its related materials—its definitive literature. Jahn E. C., Holmberg C. V.), Tappi, 1954, 37, № 9, 168A—174A (англ.)

Библиография книжной литературы — специальной (277 назв.), а также изданий, содержащих сведения из данной области (83 назв.).

**10019. Библиография в области целлюлозы и целлюлозно-бумажной промышленности.** Уэйнер (Available bibliographies in the cellulose, pulp, and paper fields. Weiner Jack), Tappi, 1954, 37, № 9, 174A—189A (англ.)

Краткий обзор имеющейся библиографич. литературы; классифицированный перечень библиографич. указателей, составленных Уэстом (167 назв.) и общая библиография библиографич. материалов (445 назв.). Цит. литература 8 назв.

**10020. «Литературный спектр» химии целлюлозы.** Скольник, Мак-Берни (The literature spectrum of cellulose chemistry. Skolnik Herman, McBurney Lane F.), Tappi, 1954, 37, № 9, 190A—193A (англ.)

Краткий обзор и хронология, графики основных этапов развития по разделам: целлюлозное и бумажное произ-ва; нитраты целлюлозы; искусств. волокно и др. производные целлюлозы; научные основы химии целлюлозы.

**10021. Методика поисков в научно-технической литературе.** Поттер (The path of the search in the literature. Potter G. J. C.), Tappi, 1954, 37, № 7, A193—A196 (англ.)

Общие положения, а также практич. указания применительно к литературе по целлюлозе и смежным областям (см. реф. 10015—10020).

**10022. О структурной вязкости растворов целлюлозы в реактиве Швейцера.** Шмидт, Берндт (O strukturnální viskozitě roztoků celulózy ve schweizerově činidle. Schmiéd J., Berndt A. W.), Papír a celulóza, 1953, 8, № 2, 31—33 (чеш.)

**10023. Методы активирования химических реакций целлюлозы.** Никитин Н. П., Тр. Ин-та лесохоз. проблем АН ЛатвССР, 1955, 8, 5—7

**10024. К вопросу о существовании индивидуальных фибрилл в природных целлюлозах.** Дольмеч

(Zur Existenz individueller Fibrillen in nativen Faserzellulosen. Dolmetsch H.), Melland Textilber., 1955, 36, № 5, 419—425 (нем.)

При исследовании под микроскопом (увеличение 1500—2500) препаратов целлюлозы, обработанных горячим р-ром гидразингидрата, обнаружены элементы тонкой структуры вторичной клеточной стенки — фибриллы. Фибриллы имеют цепевидное строение, средний их диаметр в хлопковом волокне  $\sim 0,4 \mu$ , а в древесной целлюлозе  $\sim 0,3 \mu$ . Приводится 23 микрофотографии.

**10025. Деструкция целлюлозы в гетерогенной среде.** А. Яшунская

**IV. Мягкая гидролитическая деструкция хлопковой и древесной целлюлозы.** Клейнерт, Мёссер (Heterogeneous degradation of cellulose. IV. Mild hydrolytic degradation of cotton and wood pulp. Kleinert Theodor N., Moesmer Viktor), Text. Res. J., 1955, 25, № 9, 778—779 (англ.)

При обработке хлопка-сырца (степень полимеризации (СП) 2460, длина волокна 28—30 мм) при 20° в темноте 0,1 н. р-ром HCl, содержащей 2 г/л смачивающего в-ва (игеон), прочность в сухом состоянии уменьшается быстрее, чем прочность во влажном состоянии. Через 350 час. обработки прочность в сухом состоянии уменьшается  $\sim$  в 2 раза (с 24,7 до 13,5 км), при этом относительная прочность во влажном состоянии увеличивается с 93 до 109, 6%. Удлинение сухого волокна не изменяется, а удлинение волокна во влажном состоянии значительно увеличивается (с 18,9 до 24%). СП целлюлозы (Ц) уменьшается в начале обработки и, достигнув предельного значения, остается постоянной. Прибавление смачивающего в-ва облегчает деструкцию хлопка-сырца до предельной величины СП. Хлопок, подвергнутый бучению и отбелке, деструктируется медленнее хлопка-сырца, хотя величина предельной СП ниже, чем у хлопка-сырца. Облагороженная древесная Ц (а 94,6%, вязкость 1%-ного медноаммиачного р-ра Ц 24,5 ступа) даже в присутствии смачивающего в-ва деструктируется с относительно более низкой начальной скоростью. При гидролизе хлопка, подвергнутого бучению и отбелке, и гидролизе облагороженной древесной Ц не наблюдается значительного расхода к-ты в то время, как при гидролизе хлопка-сырца потребление HCl за 100 дней составляет 0,0895 г на 100 г Ц. В процессе мягкой гидролитич. деструкции растворение Ц незначительное. В опытах с хлопком потери за год меньше 2% от общего веса волокна. Сообщение III см. РЖХИМ, 1955, 23874.

**10026. Выявление разницы плотностей упаковки и целлюлозных волокон путем двойного накрашивания.** Яйме, Хардерс-Штейнхейзер (Über die Erkennung von Dichteunterschieden in Cellulosefasern durch Doppelfärbung. Jaime Georg, Harders-Steinhäuser Marianne), Das Papier, 1955, 9, № 21-22, 507—510 (нем.; рез. англ., франц.)

Метод двойного накрашивания целлюлозных волокон на предметном стекле, предложенный Симонсом, авторы усовершенствовали, применив красители бензоч. прочностный А и бензобриллиантинский 6BS фирмы Байер. Приведены точно установленные условия, при которых получают хорошо воспроизводимые результаты. При исследовании под микроскопом целлюлозных волокон, подвергнутых двойному накрашиванию, можно определять плотность упаковки микрофибрилл. Переход окраски от желтой до сине-зеленой соответствует переходу от низкой до высокой плотности упаковки фибрилл. Аморфная гемиделлюлоза и разрыхленная чистая целлюлоза окрашиваются в желтый цвет. Желтый краситель обладает большим сродством к целлюлозе, а синий, имея частицы меньшей величины,



проникает в более тонкие капилляры. Метод применим для определения степени помола и при изучении различных процессов набухания волокнистых в-в и бумаги.

**Р. Нейман**  
10027. Исследования в области медноаммиачных растворов целлюлозы. Влияние состава реактива на изменение структурной вязкости 1%-ного раствора целлюлозы. **Архипов М. И., Спирин В. А.** Влияние интенсивности и продолжительности перемешивания на изменение структурной вязкости 1%-ного раствора целлюлозы. **Архипов М. И., Большаков А. Г.,** Тр. Ивановск. хим.-технол. ин-та, 1956, № 5, 144—148; 149—153

Исследовано влияние конц-ии  $\text{Cu}$  и  $\text{NH}_3$  в медноаммиачном р-ре и характера перемешивания на изменение структурной составляющей 1%-ного медноаммиачного р-ра целлюлозы (I). Сделан вывод, что переход от набухшего геля к полному диспергированию частиц I происходит постепенно, причем тем медленнее, чем меньше конц-ия  $\text{Cu}$  и  $\text{NH}_3$  в р-ре. Увеличение конц-ии последних уменьшает структурирование 1%-ного р-ра, но все исследованные 1%-ные р-ры оказались структурированными, причем структура сохраняется также при сравнительно высоких давлениях. При увеличении продолжительности и повышении интенсивности перемешивания число агрегатов макромолекул омедненной I и интенсивность связи между отдельными макромолекулами уменьшается, поэтому структурная вязкость снижается при перемешивании (что имеет большое производственное значение). Одной из причин структурообразования  $\text{Cu} - \text{NH}_3$  р-ров I является наличие ненарушенных Н-связей между отдельными молекулами I и, вероятно, удлиненная изогнутая форма сольватированных макромолекул I. **Ю. Вендельштейн**

10028. Нитрация как аналитический метод изучения древесной целлюлозы. IV. Химический состав фракций из размолотой и неразмолотой целлюлозы. **Брюде, Эллефсен, Смит. V.** Некоторые изменения химических свойств и молекулярного веса целлюлозы в процессе размола. **Эллефсен** (Nitration as an analytical tool in the study of wood pulps. IV. The chemical composition of fiber fractions from nonbeaten and beaten fiber materials. **Bryde Ø., Ellefsen Ø., Smith T. H.** V. Some changes in the chemical and molecular properties of a pulp during the beating process. **Ellefsen Ø., Tappi**, 1953, 36, 353—359. *Norsk skogind.*, 1953, 7, № 11, 405—415 (англ.; рез. норв.))  
Предыдущее сообщение см. *Tekn. ukebl.*, 1951, 98, 553, 568.

10029. Исследование простых эфиров целлюлозы. II. Появление тиксотропии в растворах карбоксиметилцеллюлозы. Ее зависимость от степени замещения и степени полимеризации. **Хоровиц. III.** Зависимость вязкости карбоксиметилцеллюлозы от степени замещения. **Хоровиц, Павлович** (Прилог познанау етара целулозе. II. Појава тиксотропије код карбоксиметилцелулозе. Њена зависност од степена супституције и степена полимеризације. Претходно саопштење. **Хоровиц Александар.** Зависност вискозитета карбоксиметилцелулозе од степена супституције. **Хоровиц Александар, Павлович Драгослав,** Гласник хемског друштва, 1953, 48, № 3, 185—194; № 9, 567—577 (серб.-хорв.; рез. англ.))

11. Исследована зависимость тиксотропии р-ров карбоксиметилцеллюлозы (I) от степени замещения ( $\text{C}_3$ ) при одной и той же степени полимеризации (СП) и от СП при одинаковой  $\text{C}_3$ . Исследования проводились в вискозиметре Гепплера; влияние  $\text{C}_3$  исследовано на полученной из хлопка, этерифицированной в атмосфере  $\text{N}_2$ , влияние СП на I, полученной из целлюлозы,

подвергнутой предсозреванию при  $30^\circ$  в течение 3, 6, 9, 12 и 24 час. Р-ры I более высокой  $\text{C}_3$  ( $\gamma$ -135 и 198) не тиксотропны; это объясняется несимметричностью макромолекул, не допускающей появления структуры в р-ре. Наибольшая тиксотропия найдена при  $\gamma = 70$ ; при этом макромолекулы обладают наибольшей симметрией, позволяющей им сблизиться, и р-р становится структурированным. При снижении СП I тиксотропия р-ров снижается.

111. Исследованы препараты I с  $\text{C}_3 \gamma = 20-200$ . Вязкость р-ров I с повышением  $\text{C}_3$  повышается, проходит через максимум, затем понижается, проходит через минимум и вновь повышается. Это явление объяснено следующим образом. Молекула целлюлозы при введении заместителей становится более вытянутой, вследствие чего повышается сопротивление при прохождении р-ра через капилляр или при падении шарика в р-ре; при введении заместителей уменьшается число гидрофильных ОН-групп; уменьшается гидратация молекул и, вследствие этого, уменьшается степень их ассиметрии, что сказывается на изменении вязкости. Предполагено, что оба указанных фактора влияют на вязкость одновременно. **З. Бобырь**

10030. Лигнины и их использование. **Фарбер** (Lignins and their uses. **Farber Eduard**), *Paper Ind.*, 1955, 36, № 12, 1214—1217, 1221, 1224 (англ.)

Приведены способы отделения лигнина от других компонентов древесины, его физико-хим. характеристика, способы применения и 14 патентов по использованию лигнина и его производных. **М. Чочиева**

10031. Щелочной лигнин. **Кейлен** (Alkali lignin. A tree crop product making good. **Keilen J. J.**), *Chemurgic digest*, 1955, 14, № 3, 13—14 (англ.)  
В США ежегодно получают 50 000 000 т лигнина как отхода целлюлозно-бумажного и др. произ-в. Указаны направления в области его исследования и использования. **М. Чочиева**

10032. Сульфатный лигнин. I. Выделение лигнина из сульфатных щелоков. **Фаркаш** (O sulfatovom lignine (I). Isolovanie ligninu zo sulfatovych vŕuhov. **Farkaš Janru**), *Papír a celuloza*, 1956, 11, № 7, 154—157 (словац.; рез. рус., нем., англ.)

Рассмотрены условия выделения лигнина из черных щелоков  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{CO}_2$ . Кол-во изолированного органич. в-ва зависит от вида к-ты, ее кол-ва и т-ры осаждения. Самые лучшие результаты получены при осаждении посредством  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; наименьшее кол-во осадка выделяется при осаждении  $\text{CO}_2$ . **А. Хованская**

10033. Сушка распылением и ее практическое применение. **Говен** (Spray drying and its practical applications. **Gauvin W. H.**), *Pulp and Paper Mag. Canada*, 1955, 56, № 1, 90—100 (англ.)

В целлюлозно-бумажной пром-сти такой способ суши-ки применяют для упаривания отработанных сульфитных щелоков на кальциевом и аммониевом основании. Описана схема такой установки производительностью 27 т в сутки (сухого продукта). **М. Белецкая**

10034. Приборы новой системы для паро- и теплогенерационных установок. **Уорнок** (Instrumentation of a New System for fume and heat recovery plant. **Warnock R. H.**), *Proc. Austral. Pulp. and Paper Inds. Tech. Assoc.*, 1953, 7, 144—164 (англ.)

Описана паро- и теплогенерационная установка для сжигания сульфитных щелоков, а также приборы и регуляторы для контроля плотности щелоков и регулирования уровня жидкости в системе; процесс их наладки и испытаний. Приведены данные по эффективности системы регулирования. **А. Леонов**

10035. Аппарат для быстрого определения влажности щепы. **Прохоров А. В.** (Přístroj k rychlému

stanovení vlhkosti štěpků. Prochodov A. V.), *Papir a celulosa*, 1955, 10, № 11, 241 (чеш.)  
Перевод. См. РЖХим, 1956, 20973.

**10036. Оптический метод определения неравномерности провара сульфитной целлюлозы.** Ййме, Хардере-Штейнхейзер (Optische Erfassung der Ungleichmäßigkeiten beim Sulfitaufschluss. Jaume Georg, Harders-Steinhäuser Marianne), *Das Papier*, 1954, 8, № 23-24, 509—520 (нем.; рез. англ., франц.)

Препараты целлюлозы окрашивали р-рами красителей «малахитовый зеленый» и *п,п'*-азодиметиланилин и рассматривали под микроскопом. Таким образом разработан метод, обеспечивающий возможность наблюдения за степенью и характером изменений волокна в процессе сульфитной варки. М. Белецкая

**10037. Определение водоудерживающей способности целлюлоз.** Хейнер, Ййме, Ульрих (Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens (Quellwertes) von Zellstoffen. Höpner Theodor, Jaume Georg, Ulrich Johannes C.), *Das Papier*, 1955, 9, № 19-20, 476—482 (нем.; рез. англ., франц.)

Опыты проводились Германским комитетом анализа волокна с целью разработки стандартного метода определения способности целлюлоз удерживать воду (степень набухания). Установлено, что т-ра и жесткость используемой воды (в определенных пределах) оказывают лишь незначительное влияние на удержание воды. Оптим. время набухания — 16 час. Конструкция центрифуги должна обеспечить удаление воды из целлюлозы (сила вращения должна превышать в 3000 раз силу земного притяжения). Приведена методика определения. М. Белецкая

**10038. Бумажная промышленность Индии.** Були П. II., *Бум. пром-сть*, 1956, № 7, 26

**10039. Физическая природа механической прочности бумаги.** Корте, Шашек (Physikalische Natur der Papierfestigkeit. Corte Heinz, Schaschek Hans), *Das Papier*, 1955, 9, № 21-22, 519—530 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассмотрены теории природы механич. прочности бумаги (Б). Проведенными исследованиями подтверждена правильность предположения, что межволокнистые связи в Б обуславливаются образованием водородных связей. Установлено, что число водородных связей, образующихся в процессе формирования листа, можно определять аналитически с помощью обменной р-ции между ОН-группами волокна и группами ОД (тяжелая вода). Описан используемый для этой цели метод. По спектрографич. данным вычислена энергия связи и определены величины энергии разрыва этих связей. М. Белецкая

**10040. Проблема флотации в бумажной промышленности и флотирующие реагенты.** Витман (Das Problem der Flotation in der Papierindustrie und Flotationsmittel. Wittman Günther), *Svensk papperstidn.*, 1954, 57, № 3, 92—95 (нем.)

Проведены опыты с применением различных флотореагентов (канифольный клей, мездровый клей, клей Свена и другие). Показано преимущество использования «Ragaton-FR» (шведское патентованное флотирующее средство). Наибольший эффект флотации волокна с любым из флотореагентов достигается в первые 10 мин., при рН среды 4.5—6.5. М. Белецкая

**10041. Флокуляция, формирование и конструкция напорного ящика с точки зрения турбулентного движения.** Части I, II, III. Мардон, Ван-де-Мер (Flocculation, formation and head box design from the aspects of turbulent motion. Parts I, II, III. Mardon J., Van-de-Meer W.), *Paper Maker*, 1954, 127, № 1, 17—20; Part II, № 2,

106—108, 110, 112, 114, 116, 118, 121—122; Part III, *Pulp and Paper Mag. Canada*, 1954, 55, № 11, 107—110; 110—119, 119—127 (англ.)

Флокуляция волокна в массном потоке, подаваемом к сетке бумагоделательной машины, ухудшающая качество формующего полотна бумаги, обуславливается изменениями турбулентности потока массы при выходе его на сетку. Отмечается возможность создания на более благоприятных условий подачи массы к машине со снижением эффекта флокуляции волокна путем конструктивных изменений напорных ящиков. Сделаны гидродинамич. расчеты напряжений, имеющих место в движущихся массных потоках. Приведены схемы конструктивных особенностей напорных ящиков различного типа. М. Белецкая

**10042. Применение полимеров в форме латексов каучука при размоле.** Станнетт, Джан (Tillsats av latexpolymerer vid malningen. Stannett V., Jahn E. C.), *Svensk papperstidn.*, 1954, 57, № 12, 437—440 (швед.; рез. англ., нем., швед.)

Изучено влияние размола и применение латекса каучуков с различными типами целлюлоз, а также время контакта на прочность бумаги (Б). Лучшие результаты получены, когда латекс вводился перед формированием листа. Тепловая обработка в течение 9—10 мин. увеличивает прочность Б, в особенности во влажном состоянии. Описан метод определения удерживания Б хим. реагентов. М. Нагорский

**10043. Интенсификация процесса контактной сушки.**

Баба А. М. (Zintensivnění kontaktního sušení. Babak A. M.), *Papir a celulosa*, 1955, 10, № 11, 242—243 (чеш.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 30903.

**10044. Микробиологические проблемы бумажной и картонной промышленности.** Говард (The microbiological problems of the paper and board industries. Howards E.), *J. Appl. Bacteriol.*, 1954, 17, № 2, 219—229 (англ.)

Исследовано действие дисульфоната фенилмеркуриеметилена-бис-нафтила (PMF), 2,2'-метилена-бис-(4-хлорофенола) (DAM) и пентахлорфенолата Na (NaPCP) как средств, предохраняющих бумагу и картон от поражения различными грибами. М. Чочева

**10045. Водоустойчивая бумага. Опыт по выяснению механизма водоустойчивости.** Весоловская (Papier wodotrwaly. Próby wyjaśnienia mechanizmu wodotrwalosci. Wesolowska Walentyna), *Przegl. papiern.*, 1956, 12, № 8, 228—232 (польск.; рез. рус., англ.)

Показана пригодность мочевиноформальдегидных смол отечественного происхождения для получения водоустойчивой бумаги из сульфатной и сульфитной целлюлозы. Продолжительное воздействие при 20° воды на бумагу, обработанную этими смолами, показало незначительное снижение водоустойчивости. Для поддержания рН 4—4.5 рекомендуется смесь 50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 50% Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. А. Хованская

**10046. Функция сушильного сукна.** Ван-Паттен (Functions of a dryer felt. Van Patten Morris D.), *Southern Pulp and Paper manufacturer*, 1955, 18, № 7, 74, 76, 78, 80 (англ.)

Рассмотрены технологич. функции сушильных сукон и предъявляемые к ним требования. М. Б.

**10047. Исследование сукон для повышения производительности бумажных фабрик.** Хедберг (Felt research contributes to increased productivity in paper mills. Hedberg Harold F.), *Paper Ind.*, 1954, 36, № 4, 378—379 (англ.)

Обработка сукон соответствующими хим. реагентами (метод лаборатории Albany Felt Co.) обеспечивает устойчивость против бактериальных и хим. воздействий. Применение нейлона и других синтетич. волокон

для сукон повышает их прочность и сопротивляемость хим. реагентам.

**10048.** Применение нейлона в сукнах бумагоделательных машин и его анализ. Полес (Nailon: impiego ed analisi nei feltri per cartiera. Poles Guerrando), Ind. carta, 1955, 9, № 7, 83—87 (итал.) Обзор. Библ. 26 назв. З. Б.

**10049.** Внутренний транспорт—важная проблема бумажного производства. Невинс (Materials handling was the major problem. Nevins T. C., Jr) Paper, Film and Foil Converter, 1954, 28, № 3, 17—21 (англ.) Описана организация внутривозовского транспорта на ф-ке фирмы The Nevins Co. М. Н.

**10050.** Производство газетной бумаги в США из сосны, произрастающей в Южных штатах. Линдберг (Tidningspapper av tall i U. S. A:s sydstaten. Lindberg Nils J.), Papperi ja puu, 1954, 36, № 9, 363—364 (швед.)

**10051.** Наш опыт улучшения качества газетной бумаги. Аринушев И. В., Абрамович Б. Я. (Naše zkušenosti se zlepšováním jakosti novinového papíru. Ařinušev J. V.), Ařabroví B. J.) Papír a celuloza, 1956, 11, № 3, 54—58 (чеш.); (Experientia noastră cu privire la îmbunătățirea calității hîrtiei de ziar. Ařinušev I. V., Ařabrovici B. Ia.). Ind. lemn. celul. și hîrt., 1956, 5, № 3, 133—140 (рум.) Переводы. См. РЖХим, 1956, 30904.

**10052.** Значение кислотности бумаги и содержания в ней хлора. Котте (Was heißt bei Papieren chlor- und säurefrei? Kotte), Allgem. Papier-Rundschau, 1953, № 14, 595 (нем.)

Бумага, применяемая для упаковки металлических изделий, должна иметь pH 3,5 и ниже (присутствие свободных к-т, Cl, S вызывает коррозию металла). В. Гурвич

**10053.** Переработка и использование бумаги. Бумаги, покрытые бронзированной пленкой. (Части, 1, 2. Дей (Paper conversion and usage. Part 1, 2. Coated bronze foil papers and their uses. Day Frederick T.), World's Paper Trade Rev., 1954, 142, № 25, 2096, 2098; 1955, 143, № 2, 116, 118 (англ.)

Приведена характеристика бумаги — основы для изготовления указанных бумаг. Освещен процесс ее произ-ва на машине, наносящей покрытие из бронзы, процесс отделки (тиснение, зернение), гуммирования таких бумаг и картонов. Эти бумаги широко используются для упаковки изделий мыловаренной, парфюмерной, косметической пром-сти, в произ-ве игрушек, поздравительных открыток и т. д. М. Белецкая

**10054.** Микроструктура конденсаторной бумаги. Мак-Лин, Бердсэлл, Калбик (Micro-structure of capacitor paper. McLean D. A., Birdsall H. A., Calbick C. J.), Industr. and Engng Chem., 1953, 45, № 7, 1509—1515 (англ.)

**10055.** Улучшить качество бумаги для этикеток. Рюхин Н. В., Беркман Е. М., Бум. пром-сть, 1956, № 7, 15—16

**10056.** Бумага для мешков. Пршибыл (Pytlové papír. Přibyl Jindřich), Papír a celuloza, 1956, 11, № 8, 181—184 (чеш.)

**10057.** Изготовление белых бумаг с помощью нового вида вспомогательных средств. Клейн (Die Herstellung weißer Papiere unter Verwendung neuartiger Hilfsmittel. Klein Caspar), Allgem. Papier-Rundschau, 1955, № 13, 606—608 (нем.)

Белизна бумаги обычно достигается использованием целлюлозы (Ц) высокой степени отбелки, подцветкой массы и добавлением в нее наполнителей. Увеличение степени белизны Ц сопряжено с потерей ее прочности. Применение в последней ступени отбелки  $\text{ClO}_2$  повышает ее белизну до 90%, без заметного снижения прочности. Применение новых пигментов ( $\text{TiO}_2$ , силикаты кальция) и оптически отбеливающих зв-в (ООВ)

(бензилимидазол, дифенилимидазол, производные диаминостильбендисульфокислоты и другие) увеличивают белизну бумаги. Рассмотрены свойства новых пигментов, ООВ и методы работы с ними. ООВ добавляют к бумажной массе (перед машиной) в кол-ве 0,03—0,1% к волокну. М. Белецкая

**10058.** Связующие вещества для склеивания бумаги, пленок и фольги. Лайон (Adhesives for paper, film and foil lamination. Lyon James R.), Southern Pulp and Paper Manufacturer, 1954, 17, № 6, 73—76, 78 (англ.)

**10059.** Клейстеры из карбоксиметилцеллюлозы. Финкельштейн М. З., Поспелов В. А., Голощапова И. С., Деревообработ. пром-сть, 1956, № 8, 12—13

**10060.** Природный и синтетический воск в производстве бумаги. Холлендер (Natürliche und synthetische Wachse in der Papierveredlung. Hollender Hermann), Allgem. Papier-Rundschau, 1955, № 1, 14—15 (нем.)

Отмечено благоприятное действие проклейки воском (природным и синтетич.) или воском в сочетании с капинофью на качество бумаг, в особенности, на снижение скручиваемости и деформации. М. Белецкая

**10061.** Процесс Крейбаума для формирования плит на червячном вертикальном прессе. Коннелли (The Kreibbaum process for extruded core board. Connelly T. J.), Forest Prod. J., 1955, 5, № 4, 21A—23A (англ.)

Описан процесс изготовления плит из древесной мелочи, формуемых в указанном прессе. Описываемый материал применяют в мебельном произ-ве и для строительных деталей (дверей, перегородок).

**10062.** Измерение и регулирование в целлюлозно-бумажной промышленности. Линде (Messungen und Regeln in der Zellstoff- und Papierindustrie. Linde Fr.), Wochenbl. Papierfabr., 1954, 82, № 18, 731—735 (нем.)

Понятия и обозначения, применяемые при контроле и регулировании производственных процессов.

**10063.** Заметки по технике микроскопического исследования бумаги. Чарлетт (Notes on paper micro-technique for the industrial chemist. Charlett S. M.), Chem. Age, 1955, 73, № 1896, 1049—1056 (англ.)

**10064.** Точность микроскопического определения содержания древесной массы в газетной бумаге. Брехт, Кёрнер, Либерт (Die Genauigkeit bei der mikroskopischen Ermittlung des Holzschliffgehaltes von Zeitungsdruckpapieren. Brecht Walter, Körner Ludwig, Liebert Erhard), Das Papier, 1954, 8, № 23—24, 521—527 (нем.; рез. англ., франц.)

Проведены сравнительные определения содержания древесной массы в композиции газетной бумаги с помощью микроскопа методом Шульца и стандартным методом США (последний при большей затрате времени обеспечивает получение более точных результатов, чем метод Шульца). Точность определения по методу Шульца +4,2 вес. %, а по стандартному методу США +2,3%. Точность результатов, получаемых по обоим методам, зависит от кол-ва древесной массы в бумаге, но не от сорта древесной массы. М. Белецкая

**10065.** Скоростной метод определения влажности бумаги. Диброва А. Т., Бум. пром-сть, 1956, № 8, 14—15

В алюминиевый бюкс размером 50—60 мм помещают 20—25 г подсолнечного, предварительно обезвоженного масла (нагревание при 200°, 2 часа) и взвешивают; затем в него вносят навеску мелко измелоченной бу-



маги и снова взвешивают. Бюкс с содержимым выдерживают (песчаная баня или плитка) при 150—160° 3 мин. при встряхивании. Происходит обильное выделение пузырьков влаги. Когда выделение их прекратится, испытание считают законченным. Бюкс ставят на 3—4 мин. в холодную воду или снег, затем вытирают и взвешивают. А. Хованская

**10066 К. Химия древесины. Никитин Н. П.** Перев. с русс. (A fa kémiaja. Szerk. N y i k i t y i n N. I. Ford. oroszból. Budapest, Akad. Kiadó, 1955, 599 l., 100 ft.) (венг.)

**10067 П. Отделение нерастворимой части соснового пека ароматическими растворителями. Цубон, Кубота** (Separation of the insoluble portion of pine-root-oil pitch with aromatic solvents. Tsuboi Eitaro, Kubota Hideo) [Chugoku Electric Power Co.]. Япон. пат. 1296, 11.03.54 [Chem. Abstrs., 1955, 49, № 1, 650 (англ.)]

100 ч. пека нагревают с 12 ч. высыхающего масла, охлаждают, экстрагируют бензолом 19 ч., сольвент-нафтой 27 ч. и лаковым бензином 10 ч., сливают верхний прозрачный слой, затем шлам экстрагируют бензолом 6 ч., сольвент-нафтой 11 ч. и лаковым бензином 7 ч. и разделяют. М. Гольдберг

**10068 П. Способ очистки таллового масла и продуктов из него. Седерквист** (Sätt att rens tallsyrs och produkter därur. Cederquist K. N.) [Stora Kopparbergs Bergslags A. B.]. Швед. пат. 148310, 4.01.55

Талловое масло и продукты из него обрабатывают водн. р-ром хлорита или  $\text{ClO}_2$  или смесью обоих, и до, или после такой обработки перегоняют с водяным паром под вакуумом или без него. М. Нагорский

**10069 П. Способ стабилизации нитроцеллюлозы. Вальтер, Хехлер** (Verfahren zum Stabilisieren von Nitrocellulose. Walter Paul, Hessler Georg) [Dynamit A.-G. vormals Alfred Nobel & Co.]. Пат. ФРГ 929176, 11.07.55 [Papier, 1955, 9, № 19/20, L103 (нем.)]

Нитроцеллюлозу стабилизируют путем варки в воде под давлением или без него, в присутствии высокомолекулярных продуктов конденсации окисей алкиленов или продуктов конденсации жирных к-т с продуктами распада белков в качестве смачивающих агентов. Конц-ия смачивающих агентов составляет ~0,1%.

М. Нагорский

**10070 П. Способ производства Na-соли карбоксиметилцеллюлозы с малым количеством солей** (Procédé de fabrication de cellulose carboxyméthylrique de soude pauvre en sels) [Algemene Kunstzijde Unie N. V.]. Франц. пат. 1047396, 14.02.53, [Chem. Zbl., 1955, 126, № 28, 6650 (нем.)]

Na-соли карбоксиметилцеллюлозы для удаления сопутствующих солей обрабатывают р-рителями, содержащими воду, напр. метанолом или ацетоном, при давл. 6—7 ат. А. Яшунская

**10071 П. Бумага, обработанная калиевыми квасцами и процессе пропитки. Лихтенштейн** (Paper impregnated with potassium alum and process of impregnating. Lichtenstein Immanuel) [Structural Paper Co.]. Пат. США 2710265, 7.06.55

Волокнистый целлюлозный материал (бумажное полотно) в целях его упрочения пропитывают в ванне из калиевых квасцов и воды, причем уд. вес ванны поддерживается в пределе 1,440—1,535 и при т-ре 102—104°; ванна на своей поверхности имеет слой расплавленного воска; волокнистый материал при выходе из ванны проходит через слой расплавленного воска и покрывается им. М. Нагорский

**10072 П. Способ придания непроницаемости бумаге, ткани или пленкам из гидратцеллюлозы** (Verfahren zum Dichtmachen von Werkstoffen, wie Geweben, Papier oder Cellulosehydrathaut) [Soc. Nobel Française]. Пат. ФРГ 925109, 14.03.55 [Papier, 1955, 9, 11/12, 160 (нем.)]

Для придания непроницаемости в отношении влаги, газов и паров — ткани, бумаги или пленки из гидратцеллюлозы пропитывают предпочтительно при нагревании смесями из продуктов конденсации поливинилового спирта с формальдегидом, или ацетальдегидом, вместе с пластификаторами и парафином. М. Нагорский

**10073 П. Оберточный материал и метод его изготовления. Копман, Сполдинг** (Wrapping material and method of making. Copman Lloyd G., Spalding Dexter B.) [Copman Laboratories Co.]. Пат. США 2704732, 22.03.55

Для изготовления предохранительной оберточной бумаги, не разрушающейся при соприкосновении с влагой, самоклеющейся и сохраняющей защитное действие в течение относительно длительного времени применяют смесь из дисперсии латекса (20—40% твердого в-ва) с сильно летучим фенольным фунгицидом, вводимым в кол-ве 2—5% от сухого в-ва латекса, рН латекса 5,5—7,0; поверхность бумаги равномерно покрывают смесью из латекса и фунгицида, вода удаляется из нее, остаток образует сухой, однородный, непроницаемый поверхностный слой. М. Нагорский

**10074 П. Изготовление бумаги** (Manufacture of paper) [Australian Paper Manufacture of Paper]. Австрал. пат. 166928, 1.03.56

При изготовлении бумаги повышенной прочности в сухом и влажном состоянии прибавляют к бумажной массе до формования листа водн. дисперсию животного клея, получаемую прибавлением кислой соли 3-валентного металла к колл. водн. р-ру животного клея, превращением продукта, содержащего катионы, в нерастворимый гель и колл. диспергированием геля. Ю. Вендельштейн

См. также: Карбоксиметилцеллюлоза 10280. n-Оксибензоатные группы в лигнине осины 8325. Опред. формалина 8580; пентозанов 8609. Изучение терпеновых соед. 8167—8169, 8171, 8173. Продукты гидролиза гемницеллюлозы 8161. Строение и св-ва целлюлозы и ее производных 8258, 8270, 8321, 8322, 8324. Алкилирование 8253. Использование отходов цел. произ-ва 9066, 9903, 9904. Капельные р-ции на качество фильтровальной бумаги 8409. Сточные воды 9174. Увлажнение типогр. бумаги 10737

## ИСКУССТВЕННЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Редактор В. А. Дерезицкая

**10075. Новые успехи в области искусственных волокон. Вебер** (Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der Kunstfasern. Weber Franz), Prakt. Chem., 1956, 7, № 7, 210, 213—214, 216, 218 (нем.)

Перечисляются марки искусств. и синтетич. волокон, выпускаемых различными фирмами в различных странах, и кратко описываются их свойства. А. Р.

**10076. Перспективы развития промышленности искусственного волокна по пятилетнему плану. Мериш** (Perspektiwy rozwojowe przemyslu włókien sztucznych w planie 5-letnim. Miernik Stanisław), Życie gospod., 1956, 11, № 7, 245—248 (польск.)

В Польше за последние 6 лет выработка искусств. шелка возросла на 70%, штапель на 262%, уд. вес искусств. волокна в общем балансе текстильного

сырья дошел до 24% (синтетич. волокна от искусств. 1%). На пятилетие 1955—1961 гг. запланировано увеличить выпуск полиамидного волокна на 700%, полакрилонитрилового на 230%, искусств. шелка на 30%, штапель на 50% и белкового волокна на 80%.

Л. Песин

**10077. Новая сырьевая база легкой промышленности — искусственные и синтетические волокна. Якаб** (Könnypáparunk új nyersanyagbázisa. Jakab Erzsébet), Közgard. szemle, 1956, 3, № 2, 149—161 (венг.; рез. рус., англ.)

Приведен краткий очерк развития мирового производства искусств. и синтетич. волокон и рассмотрено современное состояние и ближайшие перспективы выпуска и применения важнейших видов этих волокон. В 1955 г. уд. вес искусств. волокна в текстильной продукции Венгрии составил ~ 25%.

Л. Песин

**10078. Качество 6-капролактама и его влияние на выработку силонового волокна. Халупский** (Jakost 6-kaprolaktamu a její vliv ny výrobu silonového vlákna. Chalupský Jar.), Chem. průmysl, 1955, 5, № 7, 292—293 (чеш.)

Исследованы следующие показатели 6-капролактама: т-ра плавления, кол-во летучих оснований, кол-во окисляемых в-в. Для определения т-ры плавления навеску (20 г) сухого лактама расплавляли и определяли максим. т-ру при ее застывании. Летучие основания определяли нагреванием 20 г лактама с 50 мл 2 н. NaOH и улавливанием паров 0,01 н. HCl, которую затем титровали 0,01 н. NaOH в присутствии метилового красного. Кол-во окисляемых в-в определяли по расходу щел. р-ра  $KMnO_4$  с помощью  $(COOH)_2$  и обратного титрования перманганатом. Эти показатели, а также кол-во отходов силонового волокна выражены графически. Анализ графиков указывает на резкое повышение качества 6-капролактама с декабря 1954 г., когда была введена вакуумная перегонка; вместе с этим снижается и кол-во отходов силонового волокна непрерывной длины, указывая на прямую зависимость качества волокна от качества лактама. См. также РЖХИМ, 1956, 41553.

З. Бобырь

**10079. Количественная зависимость степени полимеризации щелочной целлюлозы от температуры и времени процесса предозревания. Харада** (アルセル老成の定量的關係. 第3報. 原田重三), 京都工芸繊維大学繊維学部學術報告, Kёто когай сэны дайгаку, Сэны гакубу гакузюцу хококу, Bull. Fac. Text. Fibers. Kyoto Univ. Industr. Arts and Text. Fibers, 1954, 1, № 1, 99—103 (япон.; рез. англ.)

В предыдущей работе (Кёто когай сэны дайгаку, 1951, 26) были высказаны соображения о колич. зависимости степени полимеризации (СП) щел. целлюлозы от времени предозревания (П) и выведено следующее уравнение:  $lg(1/p - 1/p_0) = lgz - A/T + B$ ,  $p_0$  и  $p$  — СП исходной целлюлозы и щел. целлюлозы после П;  $T$  — абс. т-ра П,  $z$  — время П в час.;  $A$ ,  $B$ ,  $n$  — константы. Эта зависимость хорошо согласуется с ранее полученными эксперим. данными Морганта. В дальнейшем автор, проводя исследования процесса П при различных т-рах (13, 18, 25 и 40°) и в течение различного времени (до 150 час.), нашел, что эта зависимость может быть более точно выражена следующим ур-нием:  $lg(1/p - 1/p_0) = nlgz - A/T + B$ , где  $n = 0,7870$ ;  $A = 3274$  и  $B = 6,930$ . Из этого ур-ния автор вывел два ур-ния:  $(1/p - 1/p_0) \exp 1/n = [10 \exp(8,805 - 4160/T)]$  для процесса П, проходящего при постоянной т-ре, и  $(1/p - 1/p_0) \exp 1/n = \int_{10}^{\infty} \times$

$\times \exp(8,805 - 4160/T) dz$  для процесса П, проходящего при переменной т-ре; так как  $n$  — постоянная величина, равная 0,7870, эффект процессов П будет одним и тем

же при одинаковых значениях интеграла. Эксперим. данные, полученные при проведении П при переменных т-рах, практически совпадают с результатами вычислений. Автор полагает, что это ур-ние может оказаться очень полезным для контроля процесса П щел. целлюлозы в пром-сти.

Ю. Васильев

**10080. Опыт работы регенерационной установки. Гейсберг С. М., Шубаев Н. В., Шемков Н. К.**, Текстильная пром-сть, 1956, № 5, 48—49

Описана схема извлечения  $CS_2$  из штапельного вискозного волокна в процессе пластификации его горячей водой при 93—95° с последующим отделением  $CS_2$  от паров воды методом фракционной конденсации. Регенерационная установка обеспечивает возврат до 30%  $CS_2$ .

А. Ровинский

**10081. Производство и свойства ацетатного волокна, окрашенного в массе. Флам** (The production and properties of solutiondyed acetate. Flamm Paul F.), Text. Res. J., 1954, 24, № 4, 357—361 (англ.)

Крашение ацетатного шелка в массе дает хорошие результаты если: 1) титр нити равномерен по длине, 2) окрашенный прядильный р-р является гомог., 3) постоянно проверяется соотношение между красителем и ацетилцеллюлозой в прядильном р-ре. Красители должны быть стойки к действию в-в, применяемых при хим. (сухой) чистке, к светопогоде, поту, нагреванию, стирке и другим обработкам, применяемым к изделиям из ацетатного шелка. Очень большое значение имеет степень дисперсности красителя и стойкость дисперсии. Наилучшим методом контроля является определение индекса рефракции при длине волн 400—700 мμ. Приведены методы испытания красителей и выкрасок на стойкость к стирке, светопогоде, поту, к-там, щелочам и др. При правильном подборе красителей и проведении процесса крашения ацетатный шелк, окрашенный в массе, оказывается исключительно стойким к большинству воздействий и находит очень широкое применение в текстильной пром-сти.

А. Пакишвер

**10082. Контроль в производстве ацетатного волокна. Уэбстер** (Quality control in textile processing. Webster A.), Text. Manufacturer, 1954, 80, № 952, 194—198 (англ.)

Общие сведения о методах контроля и о параметрах процессов созревания (гидролиза) ацетилцеллюлозы, осаждения ее из р-ра и смешения нескольких партий. Подробнее излагаются данные об использовании отходов произ-ва в виде ацетилцеллюлозы и волокна на шпулях, фильерной рвани, текстильных отходов.

А. Пакишвер

**10083. Вязкость концентрированных растворов желатин при повышенных температурах. Фокин А. С.**, Тр. Киевск. технол. ин-та легкой пром-сти, 1955, № 7, 33—43

Растворы желатин, содержащие ~15% белка, при т-ре 40° имеют структурную вязкость, обусловленную пространственной сеткой, образованной анизодиметрич. молекулами белка. Энергия этой сетки, по-видимому, невелика. Исследованы образцы товарной желатин и белков, извлеченных из отходов кожевенной пром-сти. Установлено, что р-ры белка, извлеченного из хромовой стружки с содержанием 0,57%  $Cr_2O_3$  раздубливанием, могут служить материалом для получения искусств. волокна. На вязкость р-ра белка влияет длительность нагревания, т-ра и конц-ия белка. Добавление  $CH_2O$  повышает вязкость р-ра белка. В случае добавки до 0,8%  $CH_2O$  от веса белка образуется студень, неплавящийся при 100°.

Р. Количина

**10084. Физико-химические свойства синтетических волокон. Конкин А. А., Кудрявцев Г. И.**, Текстиль. пром-сть, 1956, № 8, 9—14

Обзор. Библ. 7 назв.

10085. Текстильные свойства синтетических волокон.

Мортон (Textile properties of the synthetic fibres. Morton T. H.) J. Appl. Chem., 1954, 4, № 10, 525—538 (англ.)

Обсуждаются физ.-мех. свойства выпускаемых в настоящее время синтетич. волокон и миним. требования к текстильным волокнам, которые необходимо учитывать при синтезе новых волокнообразующих полимеров. Приведена сводная таблица текстильных свойств хим. волокон.

А. Волохина

10086. Терилен — новое синтетическое волокно. Гулати, Бхатачария (Terylene — a new synthetic fibre. Gulati I. B., Bhattacharya S. K.), Indian Text. J., 1955, 66, № 782, 102—107 (англ.)

Кратко описан процесс получения, физ. и хим. свойства и области применения.

А. Р. 10087. Мономер и шликта на силоновом волокне и шелке. Поуч (Monomer a preprace na silonovem pebvábi a stríží. Pouč Karel), Textil, 1955, 10, № 3, 88—89 (чеш.)

Наличие мономера и шликты на силоновом волокне может повлиять на дальнейший процесс обработки; поэтому их необходимо удалить. Шликта, состоящая обычно из минер. масел с добавлением эмульгаторов, определяется путем двукратного экстрагирования бензином, отгонки бензина и высушивания остатка до постоянного веса при 70°. Для определения мономера образец силона после предыдущего определения (высушенный сначала на воздухе, потом при 70° до постоянного веса) дважды кипятят по 1 часу в 800 мл дистилл. воды. После 1-го кипячения его промывают 800 мл дистилл. воды один раз, после 2-го — дважды, затем высушивают при 70° до постоянного веса. Содержание шликты рассчитывают по ф-ле: % шликты =  $A \times 100 / A + B$ , где  $A$  — найденный вес шликты,  $B$  — вес образца, высушенного до постоянного веса. Содержание мономера рассчитывается по ф-ле: % мономера =  $C \times 100 / B$ , где  $C$  — разность в весе образца до и после кипячения.

З. Бобырь 10088. Изменение удлинения и эластичности волокна перлон в зависимости от нагрузки и времени нагружения. Вегенер (Dehnung und Elastizität eines Perlon-Garns in Abhängigkeit von Zeit und Belastung. Wegener Walther), Rayon, Zellwolle und and. Chemiefasern., 1954, 32, № 2, 69—71 (нем.)

10089. Электрическое сопротивление синтетических и целлюлозных ацетатных волокон. Кьюсик, Херл (The electrical resistance of synthetic and cellulose acetate fibres. Cusick G. E., Hearle J. W. S.), J. Text. Inst., 1955, 46, № 11, T699—T711 (англ.)

Определялось электрич. сопротивление различных типов синтетич. волокон, а также ацетатного и стеклянного волокна при относительной влажности воздуха 33—98%. С повышением влажности сопротивление всех исследованных волокон уменьшается. Наибольшим сопротивлением при данной относительной влажности воздуха характеризуется саран, терилен и дакрон, затем — орлон и волокно X-51, сопротивление нейлона примерно равно сопротивлению ацетатного волокна. Сопротивление всех исследованных волокон выше сопротивления хлопка.

А. Роговина 10090. Термостойкость искусственного белкового волокна из желатина. Юдин А. В., Котов М. П., Тр. Киевск. технол. ин-та легкой пром-сти, 1955, № 7, 3—48

Искусственное белковое волокно, полученное из глютино-желатозных фракций, может в известной степени рассматриваться как модель волокна коллагена, так как молекулярные цепи, образующие структуру

как волокна коллагена, так и указанного белкового волокна, имеют близкое строение, аминокислотный и элементарный состав. Исследовались волокна, сформированные из 40%-ного водн. р-ра белка непластифицированные, пластифицированные и хромированные. Исследована термостойкость волокна, установлена зависимость т-ры сваривания, т-ры текучести и характера деформации при сваривании волокна от различных факторов. Введение пластификатора (триэтилоламин-олеат) вызывает снижение т-ры сваривания, т-ры текучести и увеличение максим. усадки недубленного волокна. Увеличение нагрузки на волокно при сваривании вызывает увеличение т-ры сваривания, снижение т-ры текучести и максим. усадки. Установлено, что межмолекулярные связи, образующиеся в результате хромового дубления, устойчивы при высоких т-рах вплоть до термич. разрушения белка (250—260°). Р. Колчина

10091. Влияние натяжения в процессе хромового дубления на разрывную прочность и удлинение выдубленного воздушно-сухого белкового волокна. Юдин А. В., Котов М. П., Тр. Киевск. технол. ин-та легкой пром-сти, 1955, № 7, 19—26

Исследовалось суровое волокно, полученное из 40%-ного р-ра глютино-желатозных фракций белка, содержавшего 10% триэтилоламинолеата. Сформованное волокно выдерживалось 24 часа в насыщ. р-ре  $Al_2(SO_4)_3$  при 20°. Исследовано влияние натяжения в процессе хим. фиксации структуры сурового волокна основными солями Cr на его разрывную прочность, разрывное удлинение, диаметр и склейку волокон в масле. Показано, что дубление волокна в свободном состоянии дает низкие физ.-мех. свойства. В зависимости от величины натяжения в процессе дубления можно не только зафиксировать структуру сурового волокна, но и получить дополнительную ориентацию молекулярных цепей с соответствующим повышением разрывной прочности волокна. С увеличением длительности дубления уменьшается усадка волокна и скорость релаксации.

Р. Колчина 10092. О сцепляемости штапельных волокон. Мее А. И., Макарова Т. П., Сорокин Я. З., Перепелкин К. Е., Текстильн. пром-сть, 1956, № 8, 14—15

Определялась сцепляемость различных видов вискозных штапельных волокон, а также волокон, обработанных водн. р-рами ряда в-в, отличающихся по содержанию полярных и неполярных групп. Установлено, что сцепляемость штапельного волокна в жгуте в 2 раза ниже сцепляемости обычного резаного волокна. Извитость значительно повышает сцепляемость волокон. Трение и сцепляемость увеличиваются при наведении на волокно препаратов полярного характера. Для улучшения фрикционных свойств и сцепляемости кол-во препарата на волокне должно быть 1,5—2%; конц-ия р-ра  $\geq 10$ —15 г/л.

А. Роговина 10093. Исследование поперечного сечения синтетических волокон. Буркхарт, Феликс (Analysis of the cross-sections of synthetic fibres. Burkhardt W., Felix B.), Fibres, 1955, 16, № 11, 380—385 (англ.)

Описан принцип работы спектрографа, выпущенного швейцарской фирмой Zellweger Ltd в дополнение к прибору для определения равномерности поперечного сечения пряжи. Спектрограф позволяет анализировать диаграммы, получаемые на этом приборе, благодаря чему становится возможным предвидеть внешний вид ткани, выработанной из испытанной пряжи, и установить причину неровноты пряжи.

А. Роговина 10094. Изучение структуры вискозных волокон методом окрашивания их срезов. — (Staining tests to reveal rayon structure.—), Skinner's Silk and Rayon Rec., 1955, 29, № 1, 70—72 (англ.)



Обзор описанных в литературе (См. также РЖХим, 1956, 70107) основных методов определения структуры вискозных волокон (наличие оболочек и сердцевин, площадь их на срезе волокна и т. д.) окрашиванием их срезов некоторыми красителями. А. Волохина 10095.

**Повышение качества текстильных изделий путем смещения природных и искусственных волокон.** Кунг, Деннисон (De complementaire aard van natuurlijke en synthetische vezels. Quig J. B., Denison R. W.), Textielwezen, 1954, 10, № 9, 123, 125, 127—128, 129, 208, 131, 133, 137, 139 (голл.; рез. франц.)

Природные, искусств. и синтетич. волокна по ряду свойств дополняют друг друга. Добавка нейлона и дакрона повышает разрывную прочность пряжи из шерсти, вискозного или ацетатного волокна приблизительно пропорционально кол-ву добавляемого синтетич. волокна. Орлон повышает прочность только пряжи, изготовленной из шерсти или ацетатного волокна. Нейлон резко увеличивает носкость пряжи или ткани из вискозного волокна, шерсти, хлопка или ацетатного волокна. Добавка дакрона увеличивает носкость не столь значительно. Способность ткани расправлять складки пропорциональна несминаемости каждого отдельного волокна, находящегося в смеси. Добавка синтетич. волокон увеличивает стойкость ткани к усадке во влажной атмосфере (>90% относительной влажности). Электризуемость пряжи и ткани уменьшается при добавлении к смеси вискозного волокна. Электризуемость пряжи проходит через минимум при определенном соотношении шерсти и дакрона или орлона в смеси. А. Пакшвер

**10096. О применении фильтрующей перхлорвиниловой ткани в производстве химических реактивов.** Ангелов Н. И., Соколов Н. И., Тр. Всес. и-т. хим. реактивов, 1956, № 21, 102—104

Возможность применения перхлорвиниловой ткани в качестве фильтрующего материала для агрессивных р-ров при произ-ве хим. реактивов благодаря ее хим. стойкости, которая исключает загрязнение р-ров. При т-рах до 90—95° ткань устойчива к длительному действию царской водки, меланжа,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ , р-ров щелочей любых конц-ий, различных солей, в том числе окислителей и восстановителей; она не разрушается спиртами, бензином,  $\text{CCl}_4$ , но растворяется в кетонах, ароматич. и хлорированных (несимметрических) углеводородах. Приведены сравнительные результаты испытаний механич. свойств хлопчатобумажной и перхлорвиниловой тканей до и после обработки их агрессивными р-рами. А. Волохина

**10097. Сварка и горячая формовка тканей из сарана.** Крефт (Schweißen und Warmformen von Saran-Geweben. Krefth Lothar), Kunststoffe, 1955, 45, № 7, 272—275 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Проведены опыты по формовке ВЧ-токами и по сварке тканей из сарана с целью установления величины давления, скорости и т-ры этих процессов. При горячей формовке исследовался также процесс вытягивания. А. Роговина

**10098 Д. Изучение влияния воздуха, содержащегося в вискозе, на технологический процесс ее подготовки и прядения.** Перепелкин К. Е. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ленингр. текстильн. ин-т., Л., 1956

**10099 П. Формование волокна из привитых сополимеров акрилонитрила (Production of artificial fibers, filaments and yarns) [Imperial Chemical Industries, Ltd], Англ. пат. 728519, 20.04.55**

Формование волокна, пленки и других изделий из привитых полимеров акрилонитрила, растворенных

в смеси этиленкарбонат (I) — вода, производится в воде. прядильную ванну. Удаление I, накапливающегося в прядильной ванне, производится вымораживанием при т-ре — 2,5°. Оставшийся маточный р-р вновь используется в качестве прядильной ванны, а выделенный I с добавлением некоторого кол-ва маточного р-ра используется для приготовления прядильного р-ра. Конц-ия I в растворяющей смеси — 75%, допустимая конц-ия I в прядильной ванне 25—40%. Т-ра формования волокна 80°. Привитые сополимеры получают при полимеризации акрилонитрила в присутствии (или без) небольшого кол-ва другого винилового мономера и полимера из другого класса соединений, способного вступать во взаимодействие с акрилонитрилом. Ю. Васильев

**10100 П. Смеси, содержащие нейлон. Плимер, Рейнольдс, Вуд (Compositions comprising nylon. Plimmer Harold, Reynolds Reginald J. W., Wood Leonard) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Канад. пат. 517164, 4.10.55**

Смеси, содержащие нейлон и 0,02—0,5 вес. % от веса нейлона Al-, Cr-, Cu- или Mn-солей оксисбензойной и антрациловой к-т. А. Волохина

**10101 П. Армированная нейлоновая смола (Nylon reinforced resins) [United Aircraft Corp.], Австрал. пат. 166419, 19.01.56**

В смолу нейлон, находящуюся в твердом или расплавленном состоянии, вводят продукт р-ции 100 ч. сополимера бутадиена и акрилонитрила и 50—500 ч. фенолформальдегидной смолы. Этот продукт входит в состав нейлонового волокна. А. Волохина

**10102 П. Волокна из цианатилцеллюлозы, обработанные хромовой и йодной кислотой.** Уайсберг (Cyanoethylated cellulose textiles modified with chromic and periodic acids and process of making same. Weisberg Harry) [Londat Aetz Fabric Co.]. Пат. США 2724632, 22.11.55

Целлюлозные волокна пропитывают 3—50%-ным р-ром NaOH при т-рах от —20° до кипения в течение  $\geq 1$  мин. Затем избыток щелочи удаляют и волокна обрабатывают акрилонитрилом, при этом образуется цианатилцеллюлоза, содержащая 0,5—12,5% N. Цианатилированные волокна обрабатывают 0,5—50%-ным р-ром хромовой или йодной к-ты при т-ре от ~20° до кипения. Время обработки от нескольких секунд до 24 час. Время и т-ра обработки выбирается в зависимости от конц-ии к-ты и желаемой модификации целлюлозы. При этом образуется модифицированная целлюлоза, первоначальная прочность волокна сохраняется почти полностью. Волокно приобретает в результате подобной обработки растворимость в щел. р-рах. А. Пакшвер

**10103 П. Растворитель для получения синтетических волокон.** Хэм, Трементозци (Synthetic fiber preparation. Ham George E., Trementozzi Quirino A.) [Monsanto Chemical Co.]. Канад. пат. 510378, 510379, 22.02.55

N,N-диметиладетамид используется в качестве р-рителя для полимеров и сополимеров акрилонитрила, содержащих  $\geq 70\%$  последнего, в частности, для сополимера акрилонитрила (95%) и винилацетата (5%) (пат. 510378).

N,N-диметилпропионамид является р-рителем для тройных сополимеров акрилонитрила (75—97%), метакрилонитрила (2—18%) и винилацетата (1—10%) (пат. 510379).

**10104 П. Регенерация отработанных ванн при формовании полиакрилонитрильного волокна (Verfahren zur Aufarbeitung von verbrauchten Fällbädern).** Пат. DFG 922193, 10.01.55 [Textil-Praxis, 1955, 10, № 3, 293 (нем.)]

При формовании волокна из р-ра полиакрилонитрила

(содержание акрилонитрила в полимере  $\geq 80\%$ ) в этиленкарбонате в ванну из водорастворимых алифатич. многоатомных спиртов (напр., пропиленгликоль). Ванна, наряду с алифатич. спиртом содержит этиленкарбонат. Ванна охлаждается от  $10^\circ$  до  $-20^\circ$  и отделяется от выкристаллизованного этиленкарбоната. А. Пакшвер 10105 П. Метод мокрого придания волокон из полимеров на основе акрилонитрила. Хэп (Wet-spinning acrylonitrile polymers. Hare Weston A.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 512245, 26.04.55

Метод мокрого придания волокон из р-ра полимера, состоящего в основном из акрилонитрила, в летучем органич. р-рителе, напр. диметилформамиде, через профилированные отверстия в 10—50%-ный водн. р-р  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnBr}_2$  или  $\text{ZnI}_2$ . Напр., осадительная ванна содержит 10—40%  $\text{ZnCl}_2$  и 10%  $\text{CaCl}_2$ . Т-ра осадительной ванны  $\geq 90^\circ$ . Длина пути нити в ванне должна обеспечить полную коагуляцию полимера. Натяжение нити в ванне  $\geq 0,3$  е/дене. А. Волохина

10106 П. Производство искусственных волокон (Production of artificial filamentary materials) [British Celanese, Ltd.]. Англ. пат. 719860, 8.12.54

Искусственные волокна со спец. эффектом могут быть получены путем продавливания смеси порошкообразного в-ва (I), придающего спец. эффект и порошкообразного волокнообразующего полимера (II) через отверстие или отверстия нагретой пластинки. II плавится на пластинке и отводится совместно с I в виде моноволокна или пучка нитей. Взамен отведенной массы непрерывно поступает свежая смесь. В качестве I можно применять белые пигменты, как напр.,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{BaSO}_4$  для матирования, порошкообразные стекло или карбид кремния для придания абразивных свойств. Из цветных неорганич. и органич. пигментов находят применение сажа, окис железа, хромовый желтый, ультрамарин, азокпигменты, кислотные красители, водонерастворимые красители и т. п. Кол-во I  $\geq 0,5$ —10% от веса II. Для продавливания смеси через отверстия применяют механич. давление. Нить с различными эффектами с одного прядильного места получают путем подачи двух различных I на противоположные концы пластинки. Можно получить нити с различной интенсивностью окраски или с продольными полосами путем продавливания двух различных смесей через одно отверстие без их перемешивания. В качестве II применяют триацетат или трипропионат целлюлозы, частично омыленные ацетат или пропионат целлюлозы, ацетопропионат или ацетобутират целлюлозы, этил- или бензилцеллюлозу, полиэтилен, полистирол, полиуретаны, полимочевины или полиамиды. Желателен предварительный нагрев смеси перед поступлением на пластинку. А. Волохина

10107 П. Повышение светостойкости искусственных и синтетических волокон (Procédé pour augmenter la stabilité à la lumière des fils et analogues, artificielles ou synthétiques) [Deutsche Rhodiaceta. A.-G.]. Франц. пат. 1074500, 6.10.54 [Teintex, 1955, 20, № 5, 397 (франц.)]

Для повышения светостойкости волокон, нитей, пленок, особенно, из ацетилцеллюлозы предлагается добавлять к прядильному р-ру краситель, поглощающий световую энергию, напр. 4-амино-азо-бензол, а также к-ту, содержащую Р. А. Пакшвер

10108 П. Получение синтетического извитого волокна. Саммонс, Фишер (Treatment of polymeric materials. Sammons Charles W., Fisher James W.) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 516190, 30.08.55

Извитое синтетич. волокно получается из сополимеров, содержащих 16,7—80% (лучше 20—45%) аминок-триазолов, 20—83,3% (лучше 55—80%) амидов. Во

время формирования нити подвергаются попеременно вытяжке и релаксации для создания извитка. Во время вытягивания нити обрабатывают водн. р-ром  $\text{SnO}$  при  $40^\circ$  с последующей сушкой.

А. Пакшвер 10109 П. Формование изделий из растворов полимеров и сополимеров акрилонитрила. (Production of filaments, films and similar articles of polymers or copolymers having a basis of acrylonitrile) [Soc. Rhodiaceta]. Англ. пат. 730902, 1.06.55

Различные изделия — нити, пленки, листы и т. п. формируются по сухому методу из р-ров полимеров и сополимеров акрилонитрила в р-рителях или смеси р-рителей, имеющих высокую т-ру кипения. Т-ра прядильного р-ра должна быть  $\geq 120^\circ$ , т-ра стенки камеры (шахты), в которой происходит испарение р-рителя, должна быть  $\leq 100^\circ$ . Конц-ия полимера в процентах должна превышать эмпирическое выражение  $15/(N + 0,2)$ , где N — удельная вязкость 0,2%-ного р-ра полимера при  $20^\circ$ . Изделия, полученные в этих условиях имеют поперечное сечение изрезанной формы и пористую структуру. При формировании можно подавать через камеру (шахту) ток воздуха. В одном из вариантов волокно формировалось из р-ра, содержащего 65,5% диметилформамида и 34,5% полиакрилонитрила с удельной вязкостью 0,29. Т-ра прядильного р-ра  $128^\circ$ , т-ра стенок камеры шахты и продуваемого воздуха  $75^\circ$ . Сформованное волокно подвергалось вытяжке; полученное пористое волокно имело уд. в. 1,125.

Ю. Васильев

10110 П. Способ производства окрашенных в массе волокон из полимеров или сополимеров акрилонитрила (Verfahren zur Herstellung von spinngefärbten Fäden aus Polyacrylsäurenitril bzw. dessen Mischpolymerisaten) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Швейц. пат. 305685, 16.05.55 [Reyon, Zellwolle und and Chemiefasern, 1956, № 4, 286 (нем.)]

При растворении полимера добавляют такие красители, которые растворяются в том же р-рителе, напр. моно- и полиазокрасители, красители для шерсти, лейкоэфир кубовых красителей; названы сириус прочносиний, алizarин бриллиант — зеленый, целитон прозрачный синий. Придание волокна по сухому способу.

Р. Нейман

10111 П. Предохранение нейлонового расплава от образования геля. Халл (Prevention of nylon gel formation. Hull Donald R.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2729538, 3.01.56

Для предохранения нейлонового расплава от образования геля во время плавления нейлоновой смолы на решетке плавильной головки предлагается стенки головки и решетки покрывать тонким слоем полисилоксанов. Так напр., для этой цели предлагается применять р-ры полисилоксанов с общей ф-лой  $\text{R}_3\text{Si}-\text{O}[\text{SiR}_2-\text{O}]_n\text{SiR}_3$  в тетрачлорэтано. Затем тетрачлорэтан испаряется, оставляя тонкую полисилоксановую пленку. После 30 дней работы прядильной головки на стенках не остается никакого осадка, тогда как без подобного слоя на стенках головки откладывается слой  $\sim 5$  мм толщиной. Применяемые силоксаны могут быть жидкими или твердыми. Хорошие результаты получают при применении р-ра полидиметилсилоксана в тетрачлорэтано с вязкостью 100 сст. Пленки могут быть образованы также из полиметилфенилсилоксанов с поперечными мостиками между макромолекулами или из полиметилсилоксанов.

А. Пакшвер

10112 П. Прядение вискозы. Дриш, Хербач (Spinning of viscose. Driech Nicholas, Herbach Paul) [Comptoir des Textiles Artificiels]. Канад. пат. 513112, 24.05.55

Для придания вискозного шелка, штапельного волокна, волоса и т. п. в осадительную ванну, содержащую

1—15 г/л  $H_2SO_4$ , при  $\sim 20^\circ$  применяется вискоза с содержанием целлюлозы 6—15% и  $NaOH \leq 6\%$ , имеющая вязкость  $\geq 400$  пуаз и  $\gamma \sim 60$ , и готовится из ксантогената, полученного из алкалцеллюлозы (после предсоревания) с применением  $>50\%$   $CS_2$ . Прядение производится с положительной фильерной вытяжкой и последующей вытяжкой волокна на 100—200% после обработки разб. р-ром  $H_2SO_4$  при  $t$ -ре  $75-80^\circ$ . Диаметр отверстия фильеры 0,10—0,15 мм. Последующая фиксация волокон производится в горячих водн. р-рах. Прядение может производиться из несозревших вискоз с отводом спряденных волокон от фильеры по прямой линии через находящуюся в осадительной ванне трубу с диаметром, достаточным для прохождения захваченной нитью жидкости. А. Волохина

**10113 П.** Крашение вискозного волокна в массе (Perfectionnements à la fabrication de fils, filaments, fibres et produits analogues colorés) [Courtaulds Ltd]. Франц. пат. 1078429, 18.11.54 [Teintex, 1955, 20, № 6, 497 (франц.)]

Краситель предварительно диспергируют в жидкости, не изменяющейся во времени и совместимой с целлюлозой, напр. в водн. р-ре Na-карбоксиметилцеллюлозы, щелочи или казеина. Вязкость жидкости должна соответствовать вязкости вискозы. Дисперсию красителя в этой жидкости смешивают с вискозой непосредственно перед прядением. А. Пакшвер

**10114 П.** Процесс непрерывного формирования и отделки вискозного волокна. Левисон, Бломберг (Process for the continuous manufacture of viscose threads. Levison Robert, Blomberg Barend J.) [N. V. Onderzoekingsinstituut Research]. Канад. пат. 515069, 26.07.55

Формование волокна осуществляется в двух прядильных ваннах, содержащих  $H_2SO_4$  и сульфаты; конц-ия  $H_2SO_4$  и сульфатов во второй ванне ниже, чем в первой, т-ра второй ванны 60—95°. В этих ваннах происходит значительное, но не полное разложение ксантогената. После второй ванны волокно отмывается от солей, поступает в р-р окислителя ( $H_2O_2$ ,  $K_2S_2O_8$ ,  $HClO_3$ ,  $HClO_4$ ,  $NaOCl$ ,  $NaClO_2$  или  $NaNO_2$ ), где происходит полное разложение ксантогената, и после промывки поступает на десульфацию. Скорость нити такова, что продолжительность каждой обработки  $<10$  сек. Ю. Васильев

**10115 П.** Отделка вискозного шелка в куличах. Кастелейн, Де-Клерк (Process for treating cakes artificial threads spun from viscose. Kastelein Johan, De Klerk Bastiaan G.) [Algemeene Kunstzijde Unie N. V.]. Канад. пат. 511730, 12.04.55

Центрифугальный вискозный шелк с улучшенной и более равномерной накрашиваемостью получается при продувке кислых куличей воздухом с т-рой 60—90°, насыщ. водяным паром. Продувка ведется изнутри кулича наружу при избытке давл. 300—700 мм вод. ст. Ю. Васильев

**10116 П.** Подготовка жгутового штапельного волокна к резке и последующей отделке (Preparation of staple fibres obtained from continuous filaments for treatment subsequent to the cutting operation) [Vereinigete Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Англ. пат. 731210, 1.06.55

Для того чтобы штапельное волокно после резки отделялось в рыхлом виде, жгут до резки обрабатывают р-рами в-в, выделяющих при дальнейшей обработке к-тами или при нагревании газы. Для этого пригодны карбонаты или бикарбонаты щел. металлов или в-ва, отщепляющие азот. Для облегчения разрыхления коротких штапельных волокон отделка ведется при 80—90° в присутствии к-ты и одновременно пропускании  $CO_2$  или другого инертного газа. А. Пакшвер

**10117 П.** Формование изделий из триацетилцеллюлозы (Production of artificial filaments and the like) [Textile & Chemical Research Co., Ltd]. Англ. пат. 734736, 3.08.55

Формование волокна, пленки и т. п. изделий из сиропов триацетилцеллюлозы, получаемых в результате ацетилирования целлюлозы в гомогенной среде, производят без предварительной нейтрализации или удаления катализатора —  $H_2SO_4$  в прядильной ванне, содержащей разб.  $CH_3COOH$  при  $t$ -ре  $\leq 25^\circ$ . Триацетат содержит 60—62,5% связанной  $CH_3COOH$  и должен иметь степень полимеризации 250—500 (лучше 350—400), конц-ия триацетата в р-ре 8—14% (лучше 11—12%). Вязкость р-ров при 18° 500—1500 пуаз (оптимальное значение вязкости 600—800 пуаз). Прядильная ванна содержит 150—300 г/л  $CH_3COOH$ , оптимальная т-ра ванны 10—15°, длина пути нити в ванне 50 см. Свежесформованное волокно вытягивают на 50—75%, отмывая водой от к-ты и принимают на бобину. На бобинах волокно промывают холодной водой 24 часа, замасливают, после чего сушат без натяжения. Ю. Васильев

**10118 П.** Производство искусственных волокон. Башфорд, Даблейд (Production of artificial threads, fibres, filaments, staple fibres and the like. Bashford Leslie A., Doubleday George) [Courtaulds Ltd]. Канад. пат. 515861, 23.08.55

Способ произ-ва волокон, пленок и т. п. из вторичного ацетата целлюлозы, включающий непосредственное формование этих изделий из р-ра, полученного в результате ацетилирования и состоящего из воды,  $CH_3COOH$  и вторичного ацетата целлюлозы в кол-ве 9—15 вес. % от веса р-ра, в водн. осадительную ванну, содержащую  $CH_3COOK$  (от 20 вес. % до насыщ. состояния) и свободную  $CH_3COOH$ , напр. 40 вес. %  $CH_3COOK$  и 50—250 г/л  $CH_3COOH$ . А. Волохина

**10119 П.** Изменение свойств термопластичных синтетических волокон (Procédé de modification des propriétés des fibres entièrement synthétiques thermoplastiques) [Raduner et Co. A.-G.]. Франц. пат. 1075004, 12.10. 54 [Teintex, 1955, 20, № 5, 394 (франц.)]

Для изменения свойств термопластичных синтетич. волокон, особенно их накрашиваемости, предлагается наносить на поверхность этих волокон в-ва, стойкие к воде и получаемые из производных целлюлозы, белков, термопластичных синтетич. смол, терморективных смол, полимеризующихся мономеров и других аналогичных соединений. Эти в-ва наносят в виде р-ров, суспензий, эмульсий, паров равномерным слоем на всю поверхность ткани или в отдельных местах. Затем волокна подвергаются тепловой обработке и нанесенные в-ва фиксируются. Одновременно с полимерами в состав могут быть введены красители, пигменты, гидрофобизирующие или гидрофилизирующие в-ва; в-ва, предохраняющие от гниения или от горения, в-ва, образующие поперечные связи или облегчающие полимеризацию или поликонденсацию. А. Пакшвер

**10120 П.** Водорастворимые целлюлозные волокна, полученные реакцией между целлюлозой, серной кислотой, цианамидом и сульфатами. Уорд, Таллис (Water soluble cellulosic yarn produced by reacting cellulose, sulphuric acid, cyanamide and a metal sulphate. Ward Frank, Tallis Ernest E.) [Courtaulds Ltd]. Канад. пат. 515698, 16.08.55

Способ произ-ва водорастворимых производных целлюлозы, включающий пропитку набухшего целлюлозного материала, напр. вискозного волокна, водн. р-ром, содержащим  $\geq 15,5\%$   $H_2SO_4$ ,  $\geq 13,3\%$  цианомида и сульфаты аммония или щел. металлов при  $t$ -ре  $<20^\circ$ . Материал после пропитки нагревается



при  $t$ -ре 50—80° в течение 5—30 мин. и сушится. Термообработка осуществляется при 85—160° для завершения р-ции между целлюлозой,  $H_2SO_4$  и цианамидом. Полученный продукт содержит  $\geq 25$  вес. % связанной  $H_2SO_4$ . А. Волохина

**10121 П.** Аппарат для непрерывного кантогенирования (Manufacture of viscose) [T. M. M. (Research Ltd)]. Англ. пат. 737184, 21.09.55

Приведена схема и подробное описание аппарата для непрерывного кантогенирования. Измельченная цел. целлюлоза после предсозревания непрерывно поступает в бункер, где определенными порциями отвешивается и загружается в вращающийся аппарат для кантогенирования. От того же механизма автоматически приводится в движение дозатор  $CS_2$ . Механизмы для загрузки цел. целлюлозы и  $CS_2$  герметизированы с тем, чтобы не допустить потери паров  $CS_2$ . А. Пакшвер

**10122 П.** Непрерывный эвакуатор для вискозы (Production of viscose) [Celanese Corp. of America]. Англ. пат. 722888, 2.02.55

Бак для эвакуации вискозы в верхней части имеет стенки, несколько расширяющиеся вверх: нижняя часть бака цилиндрическая. В баке вискоза находится в состоянии кипения. Бак обогревается водой через рубашку, т-ра воды регулируется термоэлементами. При чрезмерно сильном кипении вискоза охлаждается и терморегулятор изменяет величину вакуума или т-ру воды. Вискоза поступает сверху через кольцевой распределитель с рядом отверстий, и распределяется тонким слоем на поверхности наклонных стенок бака. Обезвоздушенная вискоза собирается в нижней части бака и степень обезвоздушивания проверяется через смотровое стекло из органич. стекла. Для лучшего регулирования скорости протекания вискозы в подающем и отводящем вискозопроводе установлены термоэлементы. Разность т-р характеризует охлаждение вискозы вследствие испарения воды и используется для автоматизации скорости протекания вискозы. Приведена подробная схема аппарата для эвакуации. А. Пакшвер

**10123. П.** Непрерывное созревание и обезвоздушивание вискозы (Repening of viscose compositions) [Celanese Corp. of America]. Англ. пат. 722827, 2.02.55

Вискоза направляется из бака с мешалкой непрерывно в первый деаэрактор, находящийся под вакуумом, далее, тоже насосом — через фильтр-пресс во второй деаэрактор, вновь через фильтр-пресс и в бак для хранения. Вискоза находится в баках-деаэраторах в состоянии кипения, для чего поддерживается соответствующий вакуум. Избыток вискозы при перекачивании насосами направляется обратно в начальный бак через байпас. Обогрев баков и деаэраторов производится горячей водой. Вискоза нагревается в пластинчатых подогревателях со скребками для удаления вискозы с поверхности нагрева. Приведена подробная схема. А. Пакшвер

**10124. П.** Производство вискозы. (Manufacture of viscose) [T. M. M. (Research Ltd)]. Англ. пат. 737183, 21.09.55

Предложены аппарат и схема расположения непрерывного созревания, фильтрации и эвакуации вискозы. Аппарат состоит из вакуум-бака с конусом в верхней части и обогреваемого устройства (рубашка или отдельно расположенные калориферы). Вискоза поступает сверху и тонким слоем распределяется по поверхности конуса. Отвод вискозы производится снизу. Регулируя т-ру воды в рубашке или калориферах, можно изменять скорость созревания и эвакуации. Приведена схема расположения оборудования. А. Пакшвер

**10125 П.** Аппарат для непрерывного прядения синтетических волокон из расплава (Process and apparatus for the production of yarns, filaments, films and

the like) [Imperial Chemical Industries, Ltd], Англ. пат. 734186, 27.07.55

Для прядения синтетич. волокон из полиамидов: гексаметиленадипамида, гексаметиленсебацедиамида, поликапроамида, линейных ароматич. полиэфиров, напр. полиметилентерфталата, в котором метиленовая цепочка содержит 2—10 атомов С, или полиметилendifеноксизтан, 4,4'-дикарбоксилат, предлагается применять аппарат типа шнек-пресса. Стенки пресса обогреваются электричеством, причем каждая секция имеет отдельную регулировку т-ры. Возможен также обогрев секций жидкостями. Бункер отделяется от шнека термоизоляцией. Так напр., для прядения моноволокна из терилена т-ра в бункере поддерживается 259°, в выходной части шнека 281°, в прядильном насосике, включенном за шнек-прессом, 275° и на фильтре 277°. Объемы витков в шнеке и производительность прядильного насосика рассчитываются с учетом изменения уд. веса полимера при плавлении. А. Пакшвер

**10126 П.** Способ производства прочного, моющего, подобного тканям заваленого материала из целлюлозных волокон без процессов прядения и ткачества. Эйзенхут (Verfahren zur Herstellung fester, waschbarer, gewebeähnlicher, verfilzter Stoffe aus Cellulosefasern ohne Spinnen und Weben. Eisenhut Otto). Пат. ФРГ, 902427, 4.04.55

Прочный, моющийся, подобный тканям материал, получаемый без процессов прядения и ткачества, предназначен для целей упаковки, изоляций и пр. Для его получения искусств. целлюлозные волокна, или смесь их с натуральными, с чесальной машины в виде руна — при сухом способе, и замешанные с водой, или слабой щелочью ( $\leq 4-5\%$  NaOH) — при мокром способе, расположенные тонким слоем, проходят на конвейере цел. ванну. Щел. обработка длится 1—1/2 мин. при т-ре 5°-ной 15° и конц-ии NaOH 5—15%. Затем следует кисловка примерно 2%-ной  $H_2SO_4$ , промывка и сушка. Р. Нейман

См. также: Сырье 8327, 8329, 8334, 8335, 8340, 8718, 10203. Св-ва волокон 8273—8275, 8282. Методы исслед. 9553

## ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ.

### МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

Редактор А. А. Зиновьев

**10127. Оливковое масло. Саггера-Бертран** (Acedite de oliva. Saggersa Bertran Manuel), Dyna, 1955, 30, № 4, 214—232 (исп.)

Производство оливкового масла. Оборудование современных маслозаводов и, в частности, прессы непрерывного действия. Физ.-хим. основы процесса маслодобывания. В. Машкин

**10128. Ядро и сок оболочки орехов анакарда. Аггарвал** (La noix et le baume de Cajou. Aggarwal J. S.), Oléagineux, 1954, 9, № 8-9, 559—564 (франц.)

Орехи анакарда — плоды тропич. дерева *Anacardium occidentale*. Их ядра приятного вкуса, содержат до 40% масла, которое может быть использовано как пищевое. Оболочка ореха содержит 32—34% коричнево-красной жидкости, вызывающей сильное раздражение кожи. Сок выделяют, подвергая целые орехи или только оболочку нагреванию. Затем сок обрабатывается к-той для удаления минер. солей и соединений серы, содержащихся в нем в небольших кол-вах. После этого он идет непосредственно или после переработки для производства защитных покрытий. В составе сока имеются фенолы. В. Мазюкевич

**10129. Определение глицерина и пропиленгликоля в сушеных кокосовых орехах дистилляцией с декалином. Грiffin (The determination of glycerol and propylene glycol in desiccated coconut by distillation with decalin. Griffin Moseph C. M.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1954, 37, № 3, 874—880 (англ.).**

100 г орехов экстрагируют на паровой бане в течение 30 мин. в 500-мл мерной колбе 250 мл воды с добавлением в качестве пеногасителя 10 г извести. По охлаждению доводят водой до метки и фильтруют. Объем фильтрата, содержащий (по расчету)  $\leq 50$  мг пропиленгликоля (I) и 35 мг глицерина (II), помещают в 500 мл перегонную колбу видоизмененного прибора Дина и Старка с 50—60 мл декалина (декагидронафталина) и небольшим количеством стеклянных бусин. Перегонку ведут на песчаной бане в течение 2 час., отсчитывая время с момента, когда вся вода практически отогнана и т-ра резко поднимается до  $\sim 200^\circ$  (т. кип. декалина  $197^\circ$ ). I и II перегоняются с декалином количественно. Переводят дистиллят в 100-мл мерную колбу, доводят дистилли. водой до метки. Отделяют декалин, которого должно быть  $\sim 4$ —5 мл, фильтрованием через смоченный бумажный фильтр. Дальнейший ход анализа основан на р-циях окисления I и II периодатом калия:  $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH} + 2\text{KJO}_4 \rightarrow 2\text{HCHO} + \text{HCOOH} + 2\text{KJO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH} + \text{KJO}_4 \rightarrow \text{HCHO} + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{KJO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Переносят два равных объема фильтрата, содержащих  $\leq 20$  мг I и 15 мг II в каждом, в 300 мл конич. колбы. К одному объему добавляют 35 мг 0,02 М р-ра  $\text{KJO}_4$ , разбавляют водой до 100 мл и выдерживают 1 час. Добавляют 1 г  $\text{NaHCO}_3$ , 0,5 г КJ и 5 мл р-ра крахмала. Титруют 0,02 н. р-ром  $\text{KAsO}_2$  до исчезновения голубой окраски. Таким же методом определяют соотношение между 0,02 М р-ром  $\text{KJO}_4$  и 0,02 н.  $\text{KAsO}_2$ . Разница между титрованиями соответствует кол-ву I и II во взятом объеме. К другому объему добавляют 1 каплю бромкрезолового пурпурного и 0,02 н. NaOH до слабопурпурной окраски р-ра. Добавляют 35 мл 0,02 М  $\text{KJO}_4$ , разбавляют водой до 100 мл и оставляют на 1 час. Добавляют 0,5 мл I для восстановления избытка  $\text{KJO}_4$  и оставляют на 0,5 часа. Добавляют 6 капель бромкрезолового пурпурного и титруют 0,02 н. р-ром NaOH до слабопурпурной окраски. Дополнительно определяют кислотность периодата. Результаты вычисляют по ф-лам:  $I (\text{в мг}) = (\text{мл } 0,02 \text{ н. } \text{KAsO}_2) - [4 (\text{мл } 0,02 \text{ н. } \text{NaOH}) \times 0,76]$ ,  $II (\text{в мг}) = [(\text{мл } 0,02 \text{ н. } \text{NaOH}) - (\text{мл } 0,02 \text{ н. } \text{NaOH} \text{ соотв. кислотности периодата})] \times 1,84$ .

**10130. Способ экстракции высокомасличных семян с возвратом шрота в производственный цикл. Применение этого способа к фильтрации—экстракции орехов арахиса. Поминский, Вилкс, Поллард (Meal recycling—method of solvent-extracting oilseeds of high fat content: application to filtration-extraction of peanuts. Pominski Joseph, Vix H. L. E., Pollard E. F.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, 32, № 11, 565—567 (англ.).**

Трудности фильтрации — экстракции сырого лепестка высокомасличных семян связаны со слипанием лепестка и образованием твердой массы, препятствующей свободному прохождению р-рителя, в результате чего процесс экстракции замедляется. Камеральные опыты фильтрации — экстракции орехов арахиса гексаном показали, что добавка к сырому лепестку высушенного шрота позволяет ускорить процесс экстракции в 25 раз и получить шрот с масличностью  $< 1\%$  при соотношении р-рителя к шроту 1,93:1 и соотношении сырого лепестка (с влажностью 6,5%) к кол-ву шрота, добавляемого перед экстракцией, 4:3. Применение указанного способа упрощает весь технологич. процесс, так как исключает необходимость

форпрессования и жарения. Недостатком способа является повышенная нагрузка протосушилок и необходимость испарения дополнительного кол-ва р-рителя вследствие низкой конц-ии мисцеллы. Расчеты на основе лаб. данных показывают, что на з-де с суточной производительностью 100 т хлопковых семян или 50 т соевых бобов можно переработать указанным способом 45 т арахиса.

**10131. Новый метод непрерывного прессования оливок по патенту А. Дифенбаха. Дифенбах (Nuovo procedimento di lavorazione continua per la premitura delle olive secondo il brevetto «A. Diefenbach». Diefenbach A.), Olii miner. grassi e saponi, colori e vernici, 1955, 32, № 4, 77—80 (итал.).**

О методе непрерывного процесса выжимания масла из оливок и преимуществах этого процесса.

**10132. Рафинация масел отбеленными землями. 1. Теории отбеливания. Ности-Вега, Кастро-Рамос (La decoloracion de los aceites por las tierras decolorantes. 1. — Teorias sobre la decoloracion. Nosti Vega M., Castro Ramos R.), Grasas y aceites, 1954, 5, № 2, 76—77 (исп.).**

Краткий обзор существующих теорий. В. Машкин **10133. Непрерывная рафинация растительных масел методом «Шарплеса». Фурья (Processo «Sharples» de refinação continua de óleos vegetais. Furia Antonio), Rev. brasileira quim., 1953, 36, № 212, 93—96 (порт.).**

Описание процесса и разбор его преимуществ по сравнению с периодич. рафинацией. В. Машкин

**10134. Цветность и химический анализ масла соевых бобов, поврежденных морозом и непогодой. Макмиллан, Мелвин (Color characteristics and chemical analysis of oil from frost- and weather-damaged soybeans. Macmillan Duncan, Melvin Eugene H.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, 32, № 2, 85—88 (англ.).**

Исследовались образцы масла из бобов сои позднего посева, не успевших созреть, а также из соевых бобов, поврежденных морозом, причем одна партия бобов была искусственно заморожена твердой углекислотой. Часть бобов после измельчения и плющения экстрагировалась гексаном, а основное их кол-во трихлорэтиленом, полное извлекающим красящие в-ва. Масла сравнивались по цветности с 9%-ным водн. р-ром сульфата никеля в колориметре Дюбоска со спец. фильтром из красных стекол для определения толщины слоя указанного р-ра, имеющего такой же цвет как исследуемое масло в слое 25 мм. Одновременно определялась оптич. плотность масла при 700 мμ. Результаты наносились на график в виде кривой «толщина слоя сульфата никеля — оптич. плотность». Исследования показали, что при спектрофотометрич. методе определения сортности соевого масла граница между 1 и 2 сортами должна находиться при оптич. цветности 0,45 при 760 мμ, а граница между 2 и 3 сортами должна находиться при оптич. цветности 0,58.

**10135. Хлопковое масло. Смит (Cottonseed oil. Smith Leonard), Cotton Gin and Oil Mill Press, 1955, 56, № 17, 25—26, 28, 36 (англ.).**

Данные о динамике общего потребления в США в 1944—1954 гг. растительных масел и потребления хлопкового масла в произ-ве маргарина, шортенингов, мыла и др. Хлопковое масло как сырье для ацетоглицеридов и применение последних для получения маргариноподобных хорошо сохраняющихся при разных т-рах пищевых намазков, защитных покрытий для пищевых продуктов и др. Возможность получения из хлопкового масла органич. к-т, имеющих промышленное значение, напр. сацинонвой к-ты, изготавливаемой из касторового масла. Возможность использования жировой части

хлопкового соапстока — после его обработки при 205° в течение 2 мин., что приводит к разрушению в нем госсипола, — для добавки в кол-ве 5—6% к корму для скота. Г. Фрид

**10136.** Масло арахиса. IV. Определение цветности арахидного масла методом спектров отражения. Моррис, Ломан, О' Коннер, Фриман. V. Влияние технологического процесса и хранения на устойчивость арахидного масла. Уиллик, Моррис, Фриман. VI. Влияние жарения на вкусовые качества арахидного масла. Моррис, Фриман. VIII. Влияние технологического процесса и хранения на витамин А, введенный в арахидное масло. Уиллик, Моррис, О' Коннер, Фриман (Peanut butter. IV. Determination of color of peanut butter by a spectral reflectance method. Morris N. J., Lohmann I. W., O' Connor R. T., Freeman A. F. V. The effect of processing and storage of peanut butters on the stabilities of their oils. Willich R. K., Morris N. J., Freeman A. F. VI. The effect of roasting on the palatability of peanut butter. Morris N. J., Freeman A. F. VIII. Effects of processing and storage on vitamin A incorporated in peanut butter. Willich R. K., Morris N. J., O' Connor R. T., Freeman A. F.), Food Technol., 1953, 7, № 10, 393—396; 1954, 8, № 2, 101—104; № 8, 377—380, 381—384 (англ.)

Часть IV. Установлено, что спектрофотометрич. метод определения цветности арахидного масла прост, объективен и дает результаты, совпадающие с данными, получаемыми другими способами. Часть V. Найдено, что устойчивость различных образцов масла земляного ореха при хранении в темноте при 27° вполне возможна в течение 2 лет. Добавки (1,5%) гидрированного арахидного масла и (или) соли, так же как и режим жарения орехов, не оказывают заметного влияния на устойчивость. Иногда наблюдалось небольшое повышение перекисных чисел в начальном периоде хранения (3—4 месяца), что объясняется присутствием  $O_2$  в сосудах для хранения, а также внедрением его в продукт в процессе обработки. Часть VI. Вкусовые качества масел из земляных орехов различных режимов жарения оценивались органолептически в продолжение 2 лет хранения при 27,6°. Найдено, что масла, полученные из земляных орехов средней степени жарения, обладали наилучшим вкусом и сохраняли его дольше, чем масла из слегка поджаренных или пережаренных орехов. Часть VIII. Изучено влияние технологич. процесса и условий хранения на содержание витамина А (I), введенного в масло земляного ореха (M). Пальмитат I добавлялся в кол-ве 84 ед. (Фармакоп. США) на 1 г M. Содержание I в M определялось по поглощению в УФ-свете. При непрерывном процессе получения M в нем сохранялось ~ 93—95% I. Потери вызывались повышением т-ры (за счет трения) и попаданием атмосферного кислорода во время производственного процесса. Повышение т-ры обработки с 61—71° до 82° приводило к увеличению потерь I с 5 до 7%. Хранение M в течение 180 дней при 26,7 или 37,5° не оказывало значительного влияния на содержание I. Введение в M протчвоокислителей (0,0005% нордигидроугаретовой к-ты) и синергистов (0,0025% лимонной к-ты) не давало заметного повышения устойчивости I. Часть III см. РЖХим, 1955, 17713. М. Колосова

**10137.** Оливковое масло и смеси из оливкового и арахидного масел. Ла-Роза (Gli «oli di oliva» e raffronto tra miscele di «olio di oliva», «olio di arachide». La Rosa Leopoldo), Chimica, 1954, 30, № 6, 197—200 (итал.)

В результате исследования экстракционного оливкового масла и смесей его или оливкового масла,

полученного прессованием, с арахидным маслом, автор пришел к выводу, что в продажном оливковом масле аналитически нельзя обнаружить наличие прессового масла даже, если оно находится в смеси в кол-ве 90%. А. Марин

**10138.** Удаление растворителя и сушка муки соевых бобов, полученной после экстракции трихлорэтиленом. Бернет (Desolventizing and toasting of trichloroethylene-extracted soybean oil meal. Burnett George, Jr., Iowa State Coll. J. Sci., 1953, 27, № 2, 137—139 (англ.)

**10139.** Непрерывный процесс очистки и обработки кислотой соапстоков растительных масел. Кит, Белл, Смит (Continuous purification and acidulation of vegetable oil soapstock. Keith Frederick W. Jr., Bell Vincent G., Smith Fred H.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, 32, № 10, 517—519 (англ.)

Схема процесса: перекачка соапстока в смеситель, в который предварительно добавлены горячий 50%-ный NaOH — спуск в чан, где поддерживается т-ра смеси в 93—99° → 1-ое центрифугирование массы с разделением ее на мыло (с содержанием 35—50% жирных к-т) и подмыльный щелок (концы щелочи 7—12%) → разбавление мыльного р-ра горячей водой и спуск его в открытый бак, в который добавляется 20%-ный р-р соли и нагревается острым паром для поддержания т-ры 77—85° → 2-ое центрифугирование и вторичное разделение на мыло (с содержанием жирных к-т 50—62%) и подмыльный щелок → разбавление мыльного р-ра горячей водой, спуск в открытый чан, снабженный змеевиком, нагрев до т-ры ~82° и добавление 2,5% диспергирующего средства → перекачка в чан для обработки серной к-той при 77—79° (15 мин.) → 3-е центрифугирование с выделением чистых жирных к-т. Отработанная серная к-та частично нейтрализует подмыльный щелок до спуска в канализацию. Потери при лабор. дистилляции жирных к-т 18—24,0%. Способ применим для обработки соапстоков от рафинации хлопковых масел, полученных при всех технологич. схемах (шнепрессовых, экстракционных и на гидравлических прессах). Приведена схема предлагаемого способа очистки и сернокислотной обработки соапстоков. Г. Фрид

**10140.** Хлопковые семена как сырье для химической промышленности (Pamučno seme kao sirovina hemiske industrije, V. M.), Technika, 1955, 10, № 4, 568 (серб.-хорв.)

Краткая ботанич. характеристика хлопчатника, колебания в содержании ядра, шелухи и жира в ядре, состав жирных к-т хлопкового масла и хим. состав шелухи. Детоксикация хлопкового жмыха. Применение шелухи в произ-ве кислоты, фурфурола, активированного угля, как наполнителя пластич. масс, изготавляемых на базе фенола и др. Г. Фрид

**10141.** Новая салорезка. Либерман С., Мясная индустрия СССР, 1954, № 3, 25—26

Описана конструкция новой салорезки для разрезания на полосы шириной 35—40 мм шарниро или оставшего жира-сырца перед его промывкой и охлаждением. Габариты (мм): длина 980, ширина 888, высота 635; вес 354 кг. Мощность электродвигателя — 2,8 квт, число оборотов в мин. — 1420. Преимущества салорезки по сравнению с существующей конструкцией: небольшие размеры, более высокая производительность, небольшой расход электроэнергии и наличие двухсторонних окон, позволяющих содержать салорезку в хорошем санитарном состоянии. Г. Фрид

**10142.** Вытопка животных жиров. Роз (Recovery of animal fats. Rose Clark B.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, 31, № 11, 498—503 (англ.)



Обзор методов и производственные схемы. В. М. 10143. Физиологическая оценка омыляемой фракции рыбных и китовых жиров. Креах (Propriétés physiologiques de la fraction saponifiable des huiles de poissons et baleines. Crea c' h P.), Oléagineux, 1955, 10, № 3, 161—168 (франц.)

Физиологическая характеристика рыбных и китовых жиров (усвояемость, влияние на липиды организма и на лактацию, необходимые для организма к-ты, влияние свободных жирных к-т, полимеризованных, окисленных и гидрированных жиров.) Библ. 44 назв.

С. Энгель

10144. Методы анализа кашалотового жира и его производных. Молдавская С. А., Дмитриева Е. С., Масл.-жир. пром.-сть, 1955, № 7, 30—32. Кислотное число, число омыления (ЧО) кашалотового жира и содержание неомыляемых определяют обычным путем. Время омыления — 2 часа. Обработка петр. эфиром при извлечении неомыляемых (высокомолекулярных спиртов) 5-6-кратная. Ацетиальное число (АЧ) определяют кипячением в течение 2 час. с  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$  с последующим добавлением 50%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . ЧО ацетилированного продукта определяют обычным путем. Состав кашалотовых продуктов рассчитывают по условным коэфф. Мол. вес. жирных к-т принимают равным 280, высокомолекулярные спирты рассчитывают на цетиловый спирт, свободные спирты определяют по ф-ле  $100 \cdot \text{АЧ}/197,3$ . Для определения спиртов, связанных в виде эфиров, вычитают свободные спирты из общего кол-ва высокомолекулярных спиртов. Кол-во восков получают удваиванием содержания связанных спиртов. Триглицериды находят по содержанию глицерина, считая аналитич. выход глицерина 10%. Для расчета дано следующее уравнение  $110 X + 200 (100 - C_n - X) = 100 \cdot O_m$ , где  $X$  — содержание спермате в %,  $C_n$  — содержание свободных спиртов в %;  $O_m$  — ЧО смеси, найденное аналитически;  $110$  — ЧО спермате (условно),  $200$  — ЧО триглицеридов (условно).

А. Войцеховская

10145. Электрические характеристики животного жира. Ланин А., Мясная индустрия СССР, 1956, № 4, 13—15

Проведено исследование электропроводности и диэлектрич. постоянной ( $\epsilon$ ) животных жиров (Ж). Определены величины относительного температурного коэфф.  $TK_\epsilon = -1/\epsilon \cdot d\epsilon/dT = -0,0013 \text{ град}^{-1}$  и температурного коэфф.  $K = -\Delta\epsilon/\Delta T = -0,0037 \text{ град}^{-1}$ . Уточнен также коэфф. объемного расширения  $\beta_\epsilon$ , находящегося в жидком состоянии в интервале  $t$ -р  $45^\circ - 75^\circ$ : для говяжьего  $\beta_\epsilon = 0,000875$ ; для свиного  $\beta_\epsilon = 0,001$ . Установлена в аналитич. форме зависимость изменения  $\epsilon$  Ж от изменения процентного содержания воды в Ж и его  $t$ -ры:  $\epsilon = (1 - n) (a\epsilon_1 + b\epsilon_2) + n\epsilon_1 \cdot \epsilon_2 / (a\epsilon_2 + b\epsilon_1) - K(t - 55)$ , где  $n$  — доля последовательно расположенных включений в образце; для топлёных Ж  $n = 0,30$ ;  $a$  и  $b$  — объемные кон-ции Ж и воды в долях единицы;  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  —  $\epsilon$  безводн. Ж и воды при  $55^\circ$  ( $\epsilon_1 = 2,834$ ;  $\epsilon_2 = 81,0$ );  $K$  — температурный коэфф. (для Ж,  $K = -0,0037 \text{ град}^{-1}$  в интервале  $t$ -р  $50^\circ - 80^\circ$ ). Установлена в аналитич. и графич. виде электропроводность Ж при различ-

ной его влажности и  $t$ -ре:  $\gamma = A \cdot e^{-\frac{a}{T}}$ , где  $\gamma$  — электропроводность при  $t$ -ре  $T$  по абс. шкале;  $A$  и  $a$  — постоянные для данного в-ва (для говяжьего Ж  $A = 0,98 \cdot 10^7$ ,  $a = 8800$ ; для свиного Ж  $A = 0,8 \cdot 10^6$ ;  $a = 7930$ ). Установлен логарифмич. характер зависимости уд. объемной электрич. сопротивляемости свиного жира сырь от влажности и  $t$ -ры. Полученные данные позволяют определить электропроводность и уд. объемное сопротивле-

ние Ж и жирсырья в широком диапазоне изменения влажности и  $t$ -ры.

М. Стребейко

10146. Отличие конского жира от говяжьего и свиного по содержанию линолевой и линоленовой кислот. Францке (Über den Linol- und Linolensäuregehalt des Pferdefettes als analytisches Charakteristikum gegenüber Rinder- und Schweinefett. Franzke C. I.), Fette und Seifen, 1953, 55, № 12, 837—839 (нем.)

Примесь конского жира в говяжьем или свином может быть обнаружена по содержанию линолевой (I) и линоленовой (II) к-т. Найденное среднее содержание I и II (в %) в конском, говяжьем и свином жире, соответственно, в различных частях туши: загривок: I 20,0; 1,9; 4,1; II 6,7; <1; <1; шея: I 18,1; 2,1; 3,0; II 4,6; <1; <1; сердце: I 19,7; 1,7; —; II 4,3; <1; —; кишки: I 16,5; 2,4; —; II 5,6; <1; —; брюхо: I 19,1; 1,8; 4,5; II 4,7; <1; <1; спина: I 21,9; —; 2,8; II 4,9; —; <1; печень: I 14,6; —; 2,6; II 5,5; —; <1. Содержание I и II рекомендуется определять по поглощению в УФ-свете при 234 мμ (отношение  $E(1\%, 1 \text{ см})$  для конского, говяжьего и свиного жира 10:1:1,5), а не при 268 мμ (отношение  $E(1\%, 1 \text{ см})$  6:1:1,5). Н. Близняк

10147. Определение примесей в жирах и маслах. Родегир (Determination of impurities in fats and oils. Rodighier A. A.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, 32, № 11, 578—581 (англ.)

Краткое описание применяемых в пром.-сти методов определения содержания примесей, а именно: влаги (метод обыкновенного и вакуумсушильного шкафов, метод ИК-нагрева, дистилляционный метод, объемный метод Фишера и др.), нерастворимых и неомыляемых в-в (официальный метод Американского общества химиков-жировиков, модифицированный метод Kerr — Soxhlet, метод экстракции жидкости жидкостью Buerki и Holt), следов металлов (применение колориметрич. метода и спектрального анализа) и содержания мыла в рафинированных маслах.

Г. Фрид

10148. Прогоркание свиного жира. Варгас-Ромеро (El enranciamiento de la manteca de cerdo. Vargas Romero A.), Grasas y aceites, 1955, 6, № 1, 30—40 (исп.)

Рассматриваются вопросы предохранения свиного жира от порчи. Дан обзор применяемых в настоящее время антиоксидантов. Библ. 33 назв. В. Машкин

10149. Следы металлов и прогоркание пищевых растительных масел. Вьок (Elementos trazas y enranciamiento de aceites vegetales comestibles. Vioque A.), Grasas y aceites, 1954, 5, № 2, 62—65 (исп.)

Некоторые тяжелые металлы играют роль катализаторов при окислительной порче масел. Металлы, попавшие в масло во время обработки, образуют соли жирных к-т. Металлы, попавшие в масло из сырья, входят в состав более или менее сложных органич. молекул. Воздействие металлов на устойчивость масла определяется формой, в которой они находятся в нем. Первой попыткой подготовить решение важной задачи подразделения металлов на являющиеся и не являющиеся катализаторами служат описанные автором опыты определения содержания различных металлов в омыляемой и неомыляемой частях масла. В неомыляемую часть переходят преимущественно металлы, входящие в состав устойчивых органич. молекул, в омыляемую часть — металлы, находящиеся в масле в виде неорганич. солей или солей жирных к-т.

В. Машкин

10150. Исследование процесса порчи пальмового масла. Лонсен (Etude de l'alteration de l'huile de palme (suite). Loncin Marcel), Rev. ferment. et inds aliment., 1953, 8, № 3, 111—118; № 4, 156—158 (франц.)

Рассмотрены некоторые способы торможения порчи жиров, происходящей на основе гидролиза их. Показано, что добавка пиридина не задерживает гидролиза,

добавление в-в, способных этерифицироваться жирными к-тами, тормозит гидролиз. Отмечается положительное действие глицерина, особенно при хранении масла в условиях повышенной влажности. Из производных глицерина наиболее эффективен глицидол  $\text{OCH}_2\text{SCH}_2\text{OH}$ . Высказано мнение, что он может иметь

промышленное значение. Предыдущее сообщение. См. РЖХим, 1954, 22830.

В. Мазюкевич

**10151. Новый антиокислитель из лжеапельсинов.** Клоптон (Gold in the Osage orange. Science finds new antioxidant. Clopton John R.), Chemurgic Digest, 1953, 7, № 5, 5—8 (англ.)

В плодах дикорастущих лжеапельсинов найден активный антиокислитель помиферин (I). Вместе с I извлекается коричневое смолистое в-во, причем эта смесь более активна, чем ее компоненты в отдельности. Установлено, что I большей частью соединен со смолами и пигментами волокнистой части плода; сок и семена содержат его мало. Добавление 0,009% лимонной к-ты оказывает на I синергич. действие, что характерно для антиокислителей фенольного типа. Лярд, нагреваемый до 150° в течение нескольких минут 0,05% высушенного измельченного плода, показал стабильность в течение 65 час. по сравнению с 5 час. для необработанного. 0,1% I повышает устойчивость хлопкового масла вдвое, гидрогенизированного соевого масла в 2,5 раза и гидрогенизированного лярда в 4 раза. При достаточных конц-ях I не сообщает никакого привкуса. Испытания на токсичность дали отрицательный результат для крыс и крупного скота, но наблюдалось появление привкуса в молоке. Ядро семени содержит 42% полувысыхающего масла, может быть использовано в кондитерской пром-сти. Шрот содержит 67% белков и может быть использован на корм скоту или для получения аминокислот. Остаток плодовой мякоти содержит 20% сахаров и белки и может быть использован на корм скоту или в качестве сырья для сбраживания.

Г. Новоселова

**10152. О качестве овсяных продуктов.** Сообщение IV. Purr (Über die Qualitätsbeeinflussung von Hafererzeugnissen. IV. Mitteilung. Purr Arnulf), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1953, 49, № 8, 186—190 (нем.)

Часть III. См. РЖХим, 1954, 42398

**10153. Микробиологический метод обнаружения никеля в гидрогенизированных жирах.** Знаменская В. М., Титова Ю. Г., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1955, № 11, 47—49

Описан микрометод для определения никеля в саломасах и маргаринах. Навеску жира 1 г расплавляют в тигле и поджигают, после сгорания прокалывают в муфеле, нагретом до темно-красного каления. Остаток в тигле обрабатывают несколькими каплями царской водки, которую выпаривают досуха. Добавляют 2—3 капли 20%-ной HCl и снова выпаривают досуха. Остаток растроят с кристалликом  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и кристалликом диметилглиоксима. Если в этих условиях остаток бывает серого цвета, его снова растворяют при нагревании в 1—2 каплях 20%-ной HCl и нескольких каплях  $\text{H}_2\text{O}$ , нерастворившийся остаток центрифугируют, центрофугат выпаривают и снова повторяют р-цию на Ni как выше описано. Для обнаружения железа в жирах используют р-цию с сухим  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ . В присутствии железа смесь сплещет. Н. Близняк

**10154. Глицеролиз арахидного и горчичного масел.** Мехта, Рао, Лаксмикантан, Шах (Glycerolysis of peanut and mustard oils. Mehta T. N., Rao C. V. N., Laxmikanthan V., Shah S. N.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, 32, № 9, 478—481 (англ.)

В результате глицеролиза (Г) растительных масел могут быть получены смеси моноглицеридов (МГ), находящие широкое применение для повышения качества шортенингов, в качестве эмульгаторов и в ряде других случаев. На процесс Г и на скорость образования МГ оказывают влияние т-ра, род катализатора и состав жирных к-т обрабатываемого масла. Повышение т-ры р-ции ускоряет процесс образования МГ и повышает их вывод. Однако после достижения равновесия содержание МГ уменьшается, очевидно, вследствие образования циклич. производных полиглицеридов. При Г арахидного масла содержание диглицеридов в реагирующей смеси достигает максимума при 200°, а затем оно понижается, что указывает на двухступенчатый ход р-ции: первоначальное образование диглицеридов и последующее их превращение в МГ. При равных условиях Г арахидного и горчичного масел протекает с различными скоростями, что, возможно, зависит от наличия в горчичном масле изотиоцианатов, а также эруковой к-ты. Г во всех случаях протекает селективно. Г. Фрид

**10155. Исследование изменения масла из рисовых отрубей.** Наканиси, Сиоми (米糠油の變性に關する研究. 第1報. 中西喜次, 鹽見成子), 工業化學雜誌, Kōgō kakaku daishi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 12, 940—941 (япон.)

Изучен метод изомеризации жидких жирных к-т масла из рисовых отрубей, не содержащих линоленовой к-ты, шел. р-ром в автоклаве. Установлено, что при обработке 20%-ным р-ром  $\text{NaOH}$  в кол-ве, превышающем в 1,5 раза необходимое кол-во для нейтр. к-т, в течение 2 час. при 250° происходит максим. изомеризация. Изомеризованное таким способом масло применяется для приготовления влагостойчивых красок.

Ким Су Ен

**10156. Растворимость 1-моностеарина в различных растворителях.** Уорд, Синглетон (Solubility of 1-monostearin in various solvents. Ward T. L., Singleton W. S.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, 32, № 3, 172—175 (англ.)

Описан метод и прибор для определения растворимости чистого 1-моностеарина (содержание 99,2% по периодатному методу), т. пл. 81,8°. Примененный метод состоит в том, что т-ру известных кол-в р-рителя и растворенного в-ва понижают до начала кристаллизации. Эта т-ра, с учетом поправок на переохлаждение и потери тепла, принималась в качестве равновесной. При равных т-рах растворимость понижается по ряду: изопропиловый спирт > этанол > метанол > ацетон > гексан. Величина растворимости (в г на 100 г р-рителя, в скобках даны пределы т-р) в изопропиловом спирте 1,002—50,000 (11,4—49,01°); этаноле 5,000—49,770 (29,35—49,31°); метаноле 0,999—25,000 (19,65—44,82°); ацетоне 0,482—9,883 (8,83—41,19°); гексане 0,227—0,783 (44,28—53,19°). О. Сладкова

**10157. Химико-технологический обзор. Технологии жиров и масел.** Швицер (Consistency of fats plasticized with acetylglucosides. Gros Audey T., Feuge R. O.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, 31, № 9, 377—383 (англ.)

Данные об общем мировом произ-ве жиров и масел в динамике произ-ва маргарина и шортенингов за 1938—1953 гг. Отмечается резкое увеличение уд. веса растительных масел в жировой рецептуре маргарина. Библиограф. 34 назв. Г. Фрид

**10158. Консистенция жиров, пластифицированных ацетоглицеридами.** Грос, Фьюдж (Consistency of fats plasticized with acetylglucosides. Gros Audey T., Feuge R. O.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, 31, № 9, 377—383 (англ.)

При ацетиловании растительных масел (хлопкового, арахисового, соевого), свиного жира и др. обра-

зуются продукты с высокой пластичностью. Маргариноподобные намазки, пластичные в пределах 15—40°, получают смешиванием ацетилованных жиров и глукбогидрированных жиров, в частности хлопкового масла. Представленные графики показывают зависимость консистенции смесей ацетилованных масел с гидрированными от соотношения ингредиентов, глубины гидрирования, типа ацетилованных масел и других фактов.

**10159. Точка плавления, застывание, консистенция.** Смит (Melting point, solidification, and consistency. Smith Hampton M.), J. Amer. Oil Chemists, Soc., 1955, 32, № 11, 593—595 (англ.)

Обзор стандартных и различных применяемых в лабор. практике нестандартных методов определения физ. показателей жиров для характеристики их пластичности. Описаны капиллярный метод, метод Уилея и дилатометрич. метод определения т-ры плавления, методы определения титра жиров и выделенной из него смеси жирных к-т, модифицированный пенетрометрич. метод определения консистенции жира.

**10160. Растворимость моноглицеридов в масле и ее отношение к производству пищевых намазок.** Хеллман, Зобел, Сенти (Solubility of monoglycerides in oil and its relation to the production of global edible spread. Hellman N. N., Zobel H. F., Senti F. R.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, 32, № 9, 489—492 (англ.)

Исследовалась растворимость в хлопковом масле моностеарина, монопальмитина, моноглицеридов стеариновой к-ты трехкратного прессования и гидрогенизированного свиного жира и изучалось влияние температурования на растворимость моноглицеридов. В интервале конц-ии моноглицеридов в хлопковом масле 0,25—10% их растворимость увеличивается в четыре раза при повышении т-ры на каждые 10°. При конц-иях 10—20% полная растворимость наступает при 70° для моностеарина и ~65° для монопальмитина. Растворимость смеси моноглицеридов тем выше, чем больше в ней содержание монопальмитина. Темперование снижает растворимость моноглицеридов на 20—50% в зависимости от их конц-ии и улучшает их кристаллич. структуру.

**10161. Влияние хранения при повышенных температурах на свиной жир, применяемый в производстве шортенингов.** Симс, Хильфман (Effects of high temperature storage upon lard as a raw material for shortening manufacture. Sims R. J., Hilfman Lee), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, 31, № 5, 211—213 (англ.)

Были поставлены опыты с целью выяснять влияние дезодорации паром на стойкость свиного жира (Ж) при хранении в присутствии бутилированного оксанизола. Кроме того, была сделана попытка повысить стойкость Ж частичной гидрогенизацией его. Оказалось, что после дезодорации Ж не теряет способности окисляться, имеет более темный цвет и пониженные вкусовые свойства. Частичная гидрогенизация старого Ж не улучшает его цветности и органолептич. свойства в той же степени, как аналогичная гидрогенизация свежего Ж.

**10162. Растительные и животные воски.** Блезе (Les cires végétales et animales. Blaise P.), Oléagineux, 1955, 10, № 11, 731—736 (франц.)

Приведена характеристика пчелиного и китайского восков, шерстяного жира, восков морских животных, карнаубского и цветочного. Указано, что в неомыляемой части шерстяного жира находится до 25—33% холестерина, 0,9—1,0% эргостерина (провитамина Д<sub>2</sub>).

**10163. Производство восков новейшими методами.** Джансен (Manufacturing wax products by modern process methods. Jansen G. V.), Canad. Chem. Process., 1955, 39, № 8, 25—27 (англ.)

**10164. Эффект применения воска для натирки паркета из поливинилхлорида.** Кимбалл (The effect of the use of floor wax on vinyl flooring. Kimball Cyril S.), Sanit. Mainten., 1953, 11, № 7, 17—19, 57—58, 60, 69 (англ.)

См. также РЖХим, 1954, 36976

**10165. Современное производство мыла. Часть I. Варочное отделение. Шукла (Modern soap manufacture. Part I — the pan room. Shukla J. S.), Indian Soap J., 1955, 20, № 10, 271—274 (англ.)**

Описание полугорячего способа произ-ва мыла в Индии и оборудования варочного отделения. Указаны применяемое для варки сырье, условия, которым оно должно удовлетворять, и способ варки.

**10166. Непрерывное производство мыла по методу Мациони.** Массе (Extracción continua del jabón con el procedimiento Mazzoni. Massa Giuseppe), Grasas y aceites, 1954, 5, № 2, 78—82 (исп.)

Описание установки Мациони. **10167. Из опыта работы Горьковского жиркомбината.** Осветление соапстоков перекисью водорода. Самарин П. Я., Гуревич Г. Л. (棉子油皂脚的精製), 化学世界, Масл.-жир. пром-сть, 1953, № 4, 25—27 (русс.)

Хуасюэ шицзе, 1953, 8, № 11, 293 (кит.)

В мыловаренном котле доомыляют соапсток, мыло отсаливают и промывают. Соапсточное ядро должно иметь щелочность не ниже 0,1% и на этом уровне она поддерживается при дальнейшей обработке перекисью водорода. Последнюю разбавляют до 10—15% конц-ии и подают в котел по трубопроводу, заканчивающемуся распылителем, расположенным на 30—50 мм от дна котла. Время обработки перекисью водорода 2—2,5 часа. Расход 30%-ной перекиси водорода 3—8% от веса жира. Обработка перекисью водорода мыла производится при перемешивании его механич. мешалкой или воздухом.

**10168. Полностью омыленные мыла холодной варки.** Малер (Vollverseifte, kaltgerührte Seifen. Mahler Otto), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, 81, № 16, 457 (нем.)

Усовершенствования в произ-ве мыл и падение цен на кокосовое масло сделало возможным и выгодным для малых и средних з-дов произ-во полностью омыленных мыл холодной варки, которые дают удовлетворительную пену даже в самой жесткой воде. Эти мыла не прогорают, не дают пятен, сохраняют вид и форму при длительном хранении. Выход мыла >160%.

**10169. Новое антисептическое средство для мыла.** Винсон (New antiseptic for soap. Vinson L. J.), Soap and Sanit. Chemicals, 1954, 30, № 4, 45—47, 103 (англ.)

Тетраметилтиурамдисульфид (I) — продукт окисления тиокарбаминовой к-ты, применяемый в качестве ускорителя вулканизации в резиновой пром-сти, а также в качестве с.-х. фунгицида, является хорошим дезодорирующим и антисептич. средством, убивающим зародыши кожных бактерий. I — белое кристаллич. твердое в-во, мол. в. 240,4, т. пл. 149—151°, без запаха, почти нерастворим в воде (<0,01 г/л при 30°) и в ряде обычных р-рителей, диспергируется в воде. р-рах мыла и при соответствующих условиях может быть введен в мыло с образованием устойчивой смеси. Мыло с 1% I обладает очень высокими антисептич. свойствами и имеет ряд преимуществ перед гермицидными мылами с другими антисептиками — 3,4,6-трихлорфенолом и 4,6-дихлорфенолом: способность воздействовать на разнообразные бактерии, мягкость, соответствующую обын-



новенному чистому мылу, отсутствие обесцвечивающего действия на мыло.

Г. Фрид  
10170. Окраска мыла. Вебер (Seifenfärbung, Weber K. L.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, 81, №18, 505—506 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Для окраски мыла следует применять смешанные красители (K). Для этого из 2%-ных водн. р-ров, обычно применяемых K, составляют смеси и проверяют сообщаемую ими окраску после пилирования мыла на лабор. установке. Мыла, окрашенные водорастворимыми K, при действии света часто выцветают, что исключается при пигментных K. Особые сорта последних дают водн. суспензии почти коллоидального типа. Применение пигментных K более трудоемко. Даже при густой окраске мыла они значительно меньше окрашивают пену в сравнении с водорастворимыми K. Они особенно пригодны для окраски кокосовых мыл холодной варки.

С. Энгель

10171. Характер действия детергентов на загрязнение. Уиллис, Баллард (How detergent attack sludge, Willis R. L., Ballard E. C.), SAE Journal, 1955, 63, № 9, 48—51 (англ.)

10172. Первичные алкилсульфаты и их значение в современных моющих средствах для горячей стирки. Линднер (Die primären Alkylsulfate und ihre Bedeutung als Waschrohstoffe in den neuzeitlichen Koch- und Heißwaschmitteln, Lindner Kurt), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, 81, № 4, 83—86; № 5, 107—109 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описаны свойства и составы первичных алкилсульфатов (A). Определена моющая способность шести образцов первичных A и одного образца алкиларилсульфоната на основе тетрапропиленбензола. Глубина сульфирования A 93—94%. Стирки искусственно загрязненной ткани производились как в дистилл., так и жесткой воде (16,8° нем.). Т-ра стирки 97—98°. Продолжительность стирки 15 мин. K испытываемым моющим средствам прибавляли соду; соду и пиррофосфат; гексаметафосфат; гексаметафосфат, триполифосфат и перборат натрия. В наибольшей степени моющий эффект повышала последняя смесь солей. Относительная моющая способность испытанных образцов, принимаемая моющую способность алкиларилсульфоната за 100, выражается для A: из лаурилового спирта 103; из 83,3% лаурилового и 16,7% миристилового спирта 106; из смеси равных частей цетилового и стеарилового спиртов 118; из стеарилового спирта 119; из спиртов, полученных из кокосового масла, 112; из олеилового спирта 112.

Ф. Неволлин

10173. Моющее средство и процесс стирки. Трёлтцен (Waschmittel und Waschvorgang, Tröltzsch G.), Z. ges. Textilind., 1954, 56, № 9, 544—546 (нем.)

Изложен механизм моющего действия моющих средств и кратко описаны методы определения поверхностного и межфазного натяжения, диспергирующей и смачивающей способности и моющего действия. Отмечается, что лабор. стирки не воспроизводят условия практич. применения моющих средств.

Ф. Неволлин

10174. Детергенты и моющее действие. 1. Вердехо-Вивас (Detergentes y detergencia (1), Verdejo Vivas G.), Ion., 1955, 15, № 171, 553—559 (исп.)

Рассмотрены физ.-хим. свойства синтетич. моющих средств, их достоинства и недостатки, в сравнении с мылами, а также области применения и перспективы развития синтетич. моющих средств.

В. Машкин

10175. Моющие средства в текстильной промышленности и их важнейшие свойства. I, II. Рёш (Waschmittel in der Textilindustrie und ihre wichtigsten Eigenschaften, I, II, Rösch M.), Melliand Textilberichte, 1953, 34, № 6, 567—569; 1954, 35, № 7, 791—798 (нем.)

Отмечено, что комбинация анниоактивных в-в с непоногенными ослабляют моющее действие. Дается объяснение явлений моющего действия при стирке в кислой ванне. Установлено, что в-ва с более длинной этиленоксидной цепью (10—12 этиленоксидных групп) более эффективны, чем, напр., с 6 группами. На основе биполярного гидрофильно-гидрофобного строения активных в-в дается объяснение сущности моющего действия и влияния на гидрофильную часть молекул электролитич. добавок. Поясняющие кривые для технич. алкилбензолсульфоната, этилоксилированного и сульфатированного алкилфенола и жирного алкоголя с 15 этиленоксидными группами показывают, что при относительно незначительных добавках поваренной соли достигается ясно выраженный максимум моющего действия, после чего кривые резко падают. Устойчивые загрязнения легче удаляются с тканей посредством предварительного импрегнирования их активным о-вом при одном и том же расходе в-ва и прочих равных условиях. Значительное место уделено влиянию различных соотношений воды, активных в-в и ткани в моющей ванне, роду загрязнений и способу промывки.

Г. Шураев

10176. Химия вспомогательных неионогенных веществ. Их применение в текстильной промышленности. Часть II. Хаппе (La chimie des adjuvants non-ioniques. Leurs emplois dans l'industrie textile. II Parte, Happe Wilh.), Rayonne et fibres synthét., 1953, 9, № 10, 49, 51, 55, 57, 59, 61, 63—64 (франц.)

Часть I см. РЖХим, 1956, 27496

10177. Текстильные волокна и современные моющие средства. Харвуд (Textile fibres and modern detergency, Harwood F. Courtney), Text. J. Australia, 1954, 29, № 1, 125—126 (англ.)

Краткий историч. обзор развития потребления мыла и синтетич. моющих средств. Сформулированы требования, которым должно отвечать хорошее моющее средство. Рассмотрен характер встречающихся загрязнений и их связь с волокном.

Ф. Неволлин

10178. Синтетические моющие средства. Гомес-Эррера (Los detergentes sintéticos, Gómez Herrera C.), Grasas y aceites, 1954, 5, № 4, 167—178 (исп.)

Теоретическое обоснование моющего действия синтетич. детергентов, характеристика физ.-хим. свойств и история возникновения и развития моющих средств, сравнение свойств и способов произ-ва мыл и синтетич. моющих средств, разбор методов изготовления последних и перечень минер. и органич. в-в, вводимых в композицию для усиления моющего действия.

В. Машкин

10179. Неионогенные моющие средства. — (Los detergentes no-iónicos. Comunicado por Unión Comercial Belgo-Española.), Ion, 1955, 15, № 162, 25—29 (исп.)

10180. Использование алкилоламов в рецептурах моющих средств. Тейлор (Alkylolamides in detergent formulation, Taylor A.), Manufact. Chemist, 1954, 25, № 12, 530—532 (англ.)

Указано, что для пром-сти представляют интерес продукты конденсации: а) одного моля моноалкилоламина и одного моля жирной к-ты; б) одного моля диалкилоламина с одним молем жирной к-ты; в) одного моля жирной к-ты с более чем одним молем диалкилоламина. Продукты а) нерастворимы в воде и применяются в качестве стабилизаторов пены в синтетич. моющих средствах. После сульфирования они могут применяться как моющие средства. Продукты б) и в) применяются как моющие средства и стабилизаторы пены.

Ф. Неволлин

10181. «Моментальное» сульфирование жирных спиртов. Уайт («Instantaneous» sulfation of fatty alcohols, Whyte David D.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, 32, № 6, 313—316 (англ.)

Разработан непрерывный метод сульфирования жирных спиртов конц.  $H_2SO_4$ . Изучено влияние т-ры р-ции, времени, конц-ии и кол-ва  $H_2SO_4$  на выход моноалкилсульфатов. Показано, что оптим. условиями сульфирования являются: конц-ия  $H_2SO_4$  99%, т-ра  $71^\circ$ , время 10 сек. Нейтр-цию ведут разб. NaOH при хорошем перемешивании и охлаждении. При плохом перемешивании выход падает с 90 до 79%. С. Поддубная

10182. Д. К вопросу о кинетике экстракции масла из хлопковых семян. Кривенцов В. Н. Автореф. дисс. канд. техн. н., АН ТуркмССР, Ашхабад, 1956

10183. П. Способ приготовления устойчивого арахидного масла. Эйвера (Process of preparing stabilized peanut butter. Avera Fitzhugh L.) [Best Foods, Inc.]. Канад. пат. 517092, 4.10.55

Патентуется способ приготовления из орехов арахиса продукта, подобного сливочному маслу, в широком диапазоне т-р сохраняющего квазжидкое состояние и обладающего способностью распределяться по поверхности. Ядра арахиса обжаривают, обрушивают и размалывают. В полученную массу в качестве добавки, создающей структуру, вводят гидрированное пищевое растительное масло, пластичное в определенном диапазоне т-р, охлаждают ниже миним. т-ры этого диапазона и перемешиванием равномерно распределяют структурирующую добавку во всей массе. Перемешивание продолжают до тех пор, пока взятая проба не перестает показывать самопроизвольного повышения т-ры, что указывает на окончание кристаллизации жира при т-ре отбора пробы. Затем массу нагревают до т-ры незначительно ниже максим. т-ры диапазона пластичности структурирующей добавки, и перемешивают до прекращения повышения т-ры пробы, что указывает на полную кристаллизацию жира, содержащегося в конечном продукте при всех т-рах ниже верхнего предела диапазона пластичности. Г. Новоселова

10184. П. Способ облагораживания восков и воскоподобных веществ. Гнаде (Verfahren zur Veredelung von Wachsen und wachsartigen Stoffen. G n a d e Karl-Heinz) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 930411, 14. 07. 55

Предлагается способ облагораживания восков или воскоподобных в-в, путем повышения т-ры каплепадения их до  $>100^\circ$  (напр.,  $230^\circ$ ). Способ состоит в том, что воск в течение длительного времени (30 суток) выдерживается в присутствии катализатора при т-ре, превышающей его т-ру каплепадения, или обрабатывается  $O_2$ . Для этой переработки пригодны сложные эфиры т-ра воска. Катализатором может служить, напр.  $AlCl_3$ . Б. Энглин

10185. П. Мыла с добавками (Savon renfermant des produits d'appoint) [C. Hartung]. Франц. пат. 1067424, 15. 06. 54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 30, 7111 (нем.)] При приготовлении мыл, содержащих бактерицидные в-ва, смешивают воды, пастообразные или твердые мыльные продукты с бактерицидными средствами (напр., анилидом салициловой к-ты, имеющей не менее одного Cl- или Br-атома). Н. Фрумкина

10186. П. Туалетное мыло с окраской, устойчивой к солнечному свету. Матьё (Savon de toilette présentant une coloration stable à la lumière solaire. Mathieu C.). Франц. пат. 1096897, 27.06.55 [Inds partum., 1956, 2, № 2, 63 (франц.)]

Мыло содержит хорошо смешанный с другими компонентами агент, фильтрующий излучения и поглощающий лучи, вредно действующие на окраску мыла. В. Красева

10187. П. Способ стирки. Мадсен (Verfahren zum Waschen und Mittel zur Durchführung des Verfahrens.

Madsen Laurits Thorkild Schouboe). Пат. ФРГ 919459, 21. 10. 54 [Chem. Zbl. 1955, 126, № 30, 7112 (нем.)]

Жесткую воду перед прибавлением мыла смягчают щел. осадителем, лучше  $Na_2CO_3$ , с применением кристаллич.  $CaCO_3$ . Осадок остается в воде, применяемой для стирки. Патентуемый способ и средство отличаются тем, что осадитель содержит добавку кристаллич.  $CaCO_3$  в тонкоразмельченной форме в кол-ве от 1,3 до 14%. Н. Фрумкина

10188. П. Метод приготовления моющих средств. Нуслейн (Method of producing shaped washing agents. Nusslein Joseph) [Metallgesellschaft A.-G.]. Канад. пат. 511853, 12. 04. 55

Патентуется моющее средство в виде куска заданной формы, содержащее активную составную часть: 1) не менее одной соли мылообразующей алифатич. к-ты, 2) смеси моно-, ди- или полиэфиров фосфорной, в частности ортофосфорной к-т; 3) смеси солей (щел. металлов, аммония и амино-радикалов) моно-, ди- и полиэфиров фосфорной к-ты. Каждый из указанных сложных эфиров фосфорных к-т содержит один или несколько поверхностноактивных радикалов с  $\geq 6$  атомами С. О. Сладкова

10189. П. Синтетическое моющее средство. Баркер (Synthetic detergent. Barker George E.) [Atlas Powder Co.]. Канад. пат. 516898, 27.09.55

Патентуется детергент — полиоксиэтиленовый эфир тридецилового спирта с сильно разветвленной цепью, имеющий молекулярную структуру тридецилового спирта, полученного при оксосинтезе из тетрапропилен-а или три-изобутилена. Указанный эфир содержит 10—20, 12—14 или 14 оксиэтиленовых групп на 1 моль. О. Сладкова

10190. П. Получение композиций, содержащих сульфаты металлов и металлических солей ароматических сульфидов. Рокка (Préparation de produits composés contenant des sulfonates métalliques et des sels métalliques de sulfures aromatiques. R o c c a Julius P.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1080531, 9. 12. 54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 5, 957 (франц.)]

Растворимый в маслах углеводородный сульфат металла смешивают с соединением общей ф-лы  $RAr(XH)yR'$ , в котором R, XH и  $yR'$  связаны непосредственно с бензольным ядром Ar (R — один или несколько алкилов, содержащих каждый  $\geq 4$  атомов С, R' — органич. остаток, X — O или S, y — элемент группы S, a x — целое число между 1 и 4), и смесь обрабатывают, по меньшей мере, одним нейтрализующим агентом со щел. р-цией до сообщения смеси значительной щелочности. Я. Кантор

10191. П. Детергент, содержащий гипохлорит кальция. Соул (Calcium hypochlorite detergent composition. Soule Edward C.) [Mathieson Chemical Corp.]. Канад. пат. 515056, 26.07.55

Патентуется сухой, стабильный детергент, содержащий 0,5—8 ч. гипохлорита Ca (активного Cl  $>50\%$ ); 3—20 ч. тонкоразмельченного безводн.  $K_2CO_3$ ; 5—20 ч. полифосфата Na (Na-триполифосфат или тетра-Na-пирофосфат); 5—20 ч. синтетич. растворимого в воде органич. детергента, содержащего сульфаты, сульфонаты и соли четвертичного аммония, которые не дают нерастворимого осадка в присутствии ионов  $Ca^{2+}$ . В вышеописанный состав можно ввести  $\leq 25$  ч.  $NaHCO_3$ . О. Сладкова

10192. П. Моющее и очищающее средство. Скотт, Хаззард (Wash- und Reinigungsmittel. Scott Alan Dalton, Hazzard Brian John) [Unilever N. V.]. Пат. ФРГ 918528, 30. 09. 54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 20, 4729 (нем.)]

Моющее и очищающее средство состоит из ионных активных моющих в-в с добавкой соединений флы  $R-(C_6H_4)_n-O-R'-CO-NH-R''-OH$  ( $R$  — алкил или ацил с 4–10 атомами С, если  $n=1$  или с 8–14 атомами С, если  $n=0$ ;  $R'$  и  $R''$  — алкилен с 1–4 атомами С,  $n=1$  или 0), напр.  $n$ -третичный октилфеноксиацетатаноламид, способствующий пенообразованию. Н. Фрумкина

10193 П. Шампунь с инсектицидными свойствами. Мастантуно [Shampooing de toilette antiparasitaire. Mastantuono (née Gallian A. M.)]. Франц. пат. 1082210, 28. 12. 54 [Inds parf., 1955, 10, № 11, 477 (франц.)]

Смешивают в определенных соотношениях водн. р-р  $CH_2O$ , шел. соли рициновой к-ты, и водн. р-р природного моющего продукта на основе *Quillaya saponaria*. В. Красева

См. также: Мыло 7745, 10705. Адсорбция детергентов 746

## УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

Редактор М. С. Гарденкич

### 10194. Фазовое равновесие в сахарных растворах.

I. Тройная система вода — сахароза — неорганические соли. II. Тройная система вода — сахароза — гексоза. III. Тройная система вода — гексоза — неорганическая соль. IV. Тройная система вода — глюкоза — фруктоза. V. Общее заключение. Келли (Phase equilibria in sugar solutions. I. Ternary systems of water — sucrose inorganic salts. II. Ternary systems of water — sucrose — hexose. III. Ternary systems of water — hexose — inorganic salt. IV. Ternary systems of water — glucose — fructose. V. General conclusions. Kelly F. H. C.). J. Appl. Chem., 1954, 4, № 8, 401–404, 405–407, 407–408, 409–411, 411–413 (англ.)

Проводились опыты по получению насыщ. р-ров тройных систем, указанных в заголовке при 30°, в трубках  $150 \times 12,5$  мм, вращавшихся в термостате в течение 14 суток; вал, на котором закреплялись сосуды, делал 4 об/мин. Приведены составы р-ров в инвариантной точке, после отделения нерастворившейся твердой фазы. Опыты показали, что содержание сахарозы в насыщ. р-ре, тем больше, чем меньше растворимость в воде остальных из указанных в-в; в числе неорганич. солей испытывались KCl, NaCl,  $MgSO_4$ ,  $CaCl_2$ ,  $NH_4NO_3$ ,  $CdJ_2$ ,  $CuSO_4$ . Г. Бенин

10195. Основные пути развития сахарной промышленности в шестой пятилетке. Сотинченко Л. П., Сахарная пром-сть, 1956, № 5, 6–9

10196. Резервы увеличения производства сахара. Святенко М. М., Вайнштейн Л. Б., Сахарная пром-сть, 1956, № 5, 34–35

На основании произведенных расчетов утверждается целесообразность организации комбинированного производства кристаллич. сахара из свеклы и кукурузы на базе существующих и проектируемых в зонах посевов кукурузы свеклосахарных з-дов. Г. Бенин

10197. Двенадцать лет исследований по сахару.

Хиксон (Twelve years of sugar research. Hicks on John L.). Sugar J., 1956, 18, № 9, 32–36 (англ.)

Кратко сообщается о работах, проведенных исследовательским ин-том по сахару (США) за последние 12 лет с момента организации ин-та по 1956 г. В частности, исследовались питательная ценность сахара для человека, влияние сахара на зубной кариоз, значение сахара для пищевой пром-сти, занятой приготовлением корма животным, и хим. пром-сти; отмечены также работы по более полному определению составных частей сахарного

тростника, соков, мелассы и сахара-сырца. Г. Бенин

10198. Современная техника свеклосахарного производства. Краузе (Neuzeitliche Anlagen für die Zuckerherstellung. Krause O. H.), Technik, 1956, 11, № 1, 41–48 (нем.)

Кратко описаны современная технология, схема свеклосахарного произ-ва, вспомогательные процессы и применяемые новейшие системы технологич. и тепло-силового оборудования. Л. Шапиро

10199. Сравнение вкусовых качеств тростникового и свекловичного сахара. Лю Шун-кай (甘蔗糖與甜菜糖甜味的比較. 刘樹楷), 化學世界, 1956, № 8, 429 (кит.)

10200. Заводские опыты по снижению цветности соков активированными углями. Маркевич, За-ремба (Fabryczne próby nad odbarwianiem soków za pomocą węgla aktywowanego. Markiewicz Józef, Zaremba Zbigniew), Gaz. cukrown., 1956, 58, № 4, 93–96 (польск.)

На сахарном з-де «Грифиде» изучался польский активированный уголь «Карбополь-3» (типа порита) слабой активности. Уголь добавлялся в виде суспензии в сок. При добавлении 1,5% угля к весу сахара перед 2-ой сатурацией эффект обезцвечивания составлял 17%, и 12% при добавлении 1,0%. Добавление угля в 4-ый корпус выпарки в кол-ве 1,0% дало всего эффект 6,5%, а при пропускании такого же кол-ва угля через выпарку 25,0%. Сироп плотностью ~65° Бр с углем легко фильтруется через фильтр-прессы (в среднем  $2,3 \text{ л/м}^2$  в 1 мин). Добавление угля к соку перед выпаркой снижает образование накипи, отложения получают пористые и легко удаляются механич. путем. Добавление угля к соку 2-ой сатурации также влияет на отложения на стенках сатуратора. Л. Шапиро

10201. Анализ мелассы. Лян Хуа (糖蜜分析中幾個問題的試驗. 梁華), 化學世界, 1956, № 8, 409–411 (кит.)

10202. Опыт производства молочного сахара-сырца. Бурмейстер (Erfahrungen bei der Produktion von Rohmilchzucker. Burmeister Robert), Dtsch. Milchwirtsch., 1955, 2, № 10, 224–225 (нем.)

Разработан способ выделения молочного сахара из сыворотки. Во избежание распада молочного сахара в результате деятельности молочнокислых бактерий при естественном сквашивании сыворотку подкисляли до 32,5–42,5° Тернера и нагревали до 90° для осаждения альбумина. Затем нейтрализовали до 15–17,5° Тернера и нагревали до 95° для осаждения глобулина. В результате такой обработки содержание белка в сыворотке снижалось до 1%. Следует избегать перегрева до 98°, во избежание карамелизации. Выход: 1 кг молочного сахара-сырца из 35 кг сыворотки. Е. Жданова

10203. Альгиновая кислота и ее эфиры. Бедюно (L'acide alginique et ses esters. Beduneau H.), Rev. prod. chim., 1954, 57, № 1197, 3–8 (франц.)

Описано произ-во альгиновой к-ты (I), дан обзор применения I и ее эфиров, а также методов получения последних: ацетата и сульфата I и альгинатов этилен-, пропилен-, бутилен- и пентиленгликолей.

Я. Ротштейн

10204 П. Процесс получения кристаллической декстрозы (Process of obtaining crystalline dextrose) [Corn Products Refining Co.]. Англ. пат. 639965, 8.07.53

Получение кристаллич. глюкозы при гидролизе крахмала  $H_2SO_4$  в непрерывном осаживателе и при обработке кислого сиропа бентонитом (0,5% по весу сухих в-в сиропа) отличается тем, что отфильтрованный сироп, после осветления его активированным углем (один раз использованном на очистке густого сиропа), очищается на 6-колонной ионообменной уста-



новые до конечного pH 4,0. После этого сироп уваривается с 12 до 30° Вё, вновь обезбесивается свежим активированным углем, фильтруется и сгущается до 39° Вё и кристаллизуется. Получившийся в кристаллизаторе утфель центрифугуется, в результате чего получается чистая декстроза и зеленый отек. Последний разбавляется водой до плотности 10,4° Вё, подкисляется  $H_2SO_4$  и дополнительно гидролизуются на самостоятельном осахаривателе. Кислый гидролизат зеленого отека присоединяется к основному продукту — гидролизату крахмала. Боковая линия для зеленой патоки может иметь самостоятельные аппараты для осветления, деминерализации и сгущения. Дана схема процесса.

Н. Баканов  
10205 П. **Метод переработки маточных растворов, содержащих ксилозу.** Лейниш (Verfahren zur Aufarbeitung xilosehaltiger Mutterlaugen. Leinisch Georg) [Carbon G. m. b. H. und Co.]. Пат. ФРГ 924080, 24. 02. 55

Ксилоза извлекается из маточных р-ров методом диализа через мембрану из искусств. материала при помощи воды при 50—55°. Процесс совершается непрерывно, с противоположным направлением движения диализуемого р-ра и воды. Пример: 500 л маточного р-ра, содержащего ~45% ксилозы, диализуется равным кол-вом воды через мембрану в течение 4 дней. Вода ежедневно возобновляется, а диализат собирается. В нем содержится ~89 кг ксилозы. Диализат упаривается. Через день начинается кристаллизация ксилозы, по окончании процесса кристаллы отфиговываются и перерабатываются в чистый продукт. Этим способом можно выделить до 40% содержащейся в маточном р-ре ксилозы. Обедненный маточный р-р можно сгустить упариванием, вновь диализовать и после упаривания диализата получить дополнительное кол-во ксилозы.

Н. Баканов  
10206 П. **Крахмальное белое средство.** Эш (Wäschestärkemittel. Esch Alfred). Пат. ФРГ 936866, 22.12.55

Средство для крахмаления белья состоит из смеси 45 ч. картофельного крахмала, 45 ч. молочной к-ты и 10 ч. воскоподобной массы. Последняя в свою очередь составляется из 10 ч. картофельного крахмала и 2 ч. парафина или аналогичного в-ва. В результате такого смешения образуется пудра, похожая на тальк.

Н. Баканов  
10207 П. **Метод и центробежный вымывной аппарат для вымывания из измельченного сырья меаги при производстве крахмала.** Шмидель (Verfahren und Zentrifugalauswascher zum Auswaschen von Fasersubstanzen aus zerkleinerten Rohstoffen für die Stärkegewinnung. Schmidt Ludwig) [Starcosa Maschinen- und Apparatebau G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 922640, 20.01.55

Непрерывное отделение крахмала из измельченного сырья (клубнеплодов и зернового) состоит в том, что это сырье обрабатывается на вращающемся перфорированном барабане, ситовая цилиндрич. поверхность которого постоянно очищается сменным ножом и вращающимися очистными валиками. Измельченная масса при этом многократно (20—30 раз) перемешивается и промывается чистой водой или слабым крахмальным молоком или тем и другим одновременно. Промывка осуществляется при помощи промывных дюз, расположенных на внутреннем, сплошном барабане, вращающемся с меньшей скоростью, чем наружный, перфорированный барабан. Для продвижения измельченной массы вдоль наружного барабана имеется ленточный шнек, укрепленный на спицах, вставленных во внутренний барабан. В зависимости от консистенции и тонкости измельчения сырья очистные валики делаются в виде щеток или из резины, легко и быстро заменяе-

мыми. Ситовая поверхность наружного барабана состоит из сменных рамок, уплотняемых между собой резиновыми прокладками. Вращение барабанов аппарата осуществляется при помощи редуктора или клиновидных передач. Даны чертежи (2 разреза) аппарата.

Н. Баканов  
10208 П. **Способ удаления из крахмала грязевого шлама и соковой воды.** Ларссон (Verfahren zum Entfernen von Graustärke und Fruchtwasser aus Stärke. Larsson Gösta). Пат. ФРГ 928160, 25.06.55

Разделение крахмала, грязевого шлама и соковой воды производится на конич. центрифуге с неперфорированным барабаном непрерывно. Крахмальное молоко подается по вертикальной трубе, доходящей до дна барабана. Чистый крахмал удаляется через край барабана, а шлам и соковая вода отводятся через отдельные трубы. Внутри барабана крахмал промывается водой: струи воды поступают против оси центрифуги и далее подается через крахмал при помощи системы отверстий. Разделение смеси на 3 компонента производится кольцеобразными дисками, установленными в верхней, широкой части барабана. Центрифуга может быть выполнена как с вертикальным, так и горизонтальным валом. Дан схематич. чертеж аппарата.

Н. Баканов  
10209 П. **Очистка сахарных растворов (Purification of sugar solutions)** [N. V. Oetrooten-Maatschappij Activit]. Англ. пат. 733376, 13. 07. 55

Способ очистки тростникового или свекловичного сырого, насыщенного соков, густого сиропа или мелассы отличается тем, что для частичного удаления катионов сахарный р-р пропускают через фильтр, заполненный слабокислотным катионитом, хорошо адсорбирующим органич. сахара и в-ва (коллоидные и красящие). Регенерация катионита может быть произведена, кроме р-ров  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $H_2SO_3$  также  $NH_4OH$  в таком кол-ве, чтобы катионит представлял бы из себя смесь  $H$ - и  $NH_4$ -форм в соотношении 1:1. Катионит получают в результате прямого или косвенного окисления углеродсодержащих в-в или в-в, способных обугливаясь; этот катионит может быть приготовлен окислением угля, антрацита или полукоска в токе кислорода или кислородсодержащего газа при повышенной т-ре с последующей обработкой р-ром щелочи ( $NaOH$ ,  $KOH$ ) и разб. к-ты; уголь может быть обработан также крепкой  $H_2SO_4$ , олеумом или хлорсульфановой к-той с последующим пиролизом для удаления сильнокислотных групп; катионит может быть получен и из кислотных остатков при очистке нефтепродуктов.

Г. Бенин  
10210 П. **Способ получения чистого крахмала.** Вегтер (Verfahren zur Gewinnung reiner Stärke. Vetter Herman Johan). [Maatschappij voor Kolonbewerking Stamicarbon N. V.]. Пат. ФРГ 929120, 20. 06. 55

Очистка жидкой крахмальной суспензии от примесей (песка, пыли, железной окалины, мезги и глютеина) производится на гидроциклонах. Размолотая масса пшеницы или кукурузы, содержащая частицы диаметром  $>0.2$  мм, нагнетается через один или несколько гидроциклонов. размеры и формы которых подбираются такими, при которых конгломераты размеров в 80—60μ отделяются. Бедная крахмалом фракция с грубыми конгломератами и тяжелыми примесями отводится через сливные отверстия, в то время как крахмал известным способом отделяется от фракции, отходящей через переливные отверстия. Указанным методом возможно получить кукурузный крахмал с содержанием протеина от 0.22 до 0.30%. Даны схема установки и форма гидроциклона.

**10211 П.** Метод получения крахмальных препаратов, растворимых в холодной воде. Лолкема, Мер (Verfahren zur Herstellung trockener in kaltem Wasser löslicher Stärkepräparate. Lolkema Jan, Meer Willem Albertus, van der) [Naamlöze Vennootschap W. A. Scholten's Chemische Fabrieken]. Пат. ФРГ 934820, 3. 11. 55

Препараты крахмала и его дериватов, растворимые в холодной воде, получают нагреванием выше  $t_{\text{ры}}$  клейстеризации суспензии крахмала или его производных в ограниченном кол-ве воды с альдегидом и фенолом или первичным продуктом их конденсации, в слабодиссоции, нейтр. или щел. среде. Масса выдавливается тонким слоем и точно же высушивается способом, известным для получения набухающего крахмала. Во время набухания крахмала, кроме указанных в-в, могут добавляться водорастворимые полисахариды и, в частности, дериваты целлюлозы. Сухой продукт, содержащий малое кол-во воды, смешивается с катализатором для конденсации и с дополнительным кол-вом альдегида или в-вом, отщепляющим альдегид. Пример: смешивают 1000 вес. ч. картофельного крахмала, 140 ч. фенола, 170 объемн. ч. 38%-ного формалина и 620 ч. воды. рН смеси 1 н. NaOH доводят до 9 и нагревают ее на вальцевой сушилке до 130—140° (давление в барабане от 3 до 4 атм). Получившийся набухающий крахмал в смеси с 8—10 ч. холодной воды образует вязкий, равномерный р-р. Изменением рН до пределов 4—5 можно получить не растворимый, но набухающий в воде продукт.

**10212 П.** Сухие, растворимые в холодной воде препараты крахмала. Лолкема, Мер (Trockene, in kaltem Wasser lösliche Stärkepräparate. Lolkema Jan, Meer Willem Albertus, van der) [Naamlöze Vennootschap W. A. Scholten's Chemische Fabrieken]. Пат. ФРГ 936500, 15. 12. 55

Сухой препарат крахмала (К) получают из смеси набухающего в холодной воде К с альдегидом или в-вом, отщепляющим альдегид. Добавляют в-во, образующее с альдегидом искусств. смолу. В результате происходит конденсация этих 2 в-в, дающая в присутствии кислотного катализатора р-р в холодной воде. При высушивании препарат К образует не растворимый в воде слой. При этом имеющийся в препарате набухающий К превращается целиком или частично в простой или сложный эфир. Пример: 250 вес. ч. картофельного К смешиваются с 400 ч. воды и 30 ч. 30%-ного р-ра NaOH; в полученный щел. клейстер при перемешивании и при 40—60° добавляют 10—25 вес. ч. окиси этилена. По прошествии по меньшей мере 1 часа масса нейтрализуется HCl. 100 вес. ч. этой массы тщательно смешивают с 20 ч. метилированной смолы и высушивают. Сухая смесь хорошо хранится и легко растворяется в 10 ч. холодной воды. Такой р-р после прибавления к-ты, напр. фосфорной, может применяться в качестве асперта или шпихты для окрашенных или плавивных тканей.

**10213 П.** Процесс и аппарат для конвертирования (осахаривания) крахмала и других полисахаридов. Кройер (Process and apparatus for the conversion of starch and other polysaccharides. Kroyer K. K. K.). Англ. пат. 715425, 15. 09. 54

Гидролиз крахмала и других полисахаридов совершается при помощи минер. к-ты непрерывным методом при  $t_{\text{ре}} > 100^\circ$  в спец. трубчатом аппарате, в котором осахариваемый продукт подвергается нагреванию, гидролизу, охлаждению, нейтр-ции и смешиванию с осветляющими реагентами. Продвижение гидролизующего продукта в смеси с подкисленной водой через аппарат осуществляется пульсирующим насосом, а конструкция 3-стенного трубчатого подогревателя обеспечивает тщательное перемешивание гидролизата. За подогрева-

телем следует трубчатый конвертор, заключенный в изолированную камеру. Готовый гидролизат непрерывно нейтрализуется р-ром щелочи, подаваемым отдельным насосом. Необходимое давление поддерживается в системе редукционным клапаном, через который гидролизат попадает в испарительную камеру, где охлаждается за счет самоиспарения. В отводную трубу нейтрализованного гидролизата непрерывно подаются осветляющий и обесцвечивающий реагенты в виде р-ра или суспензии. Эти реагенты могут быть поданы или совместно с нейтрализующим р-ром, или из самостоятельного сборника насосом, предпочтительно поршневого типа. Дана схема установки. Н. Баканов

**10214 П.** Стойкая патока с высоким содержанием декстрина и метод ее производства (Stable syrup of high dextrine content and method of manufacturing same) [Union Starch & Refining Co.]. Англ. пат. 69284, 3. 06. 53

Способ получения светлой и стойкой патоки, обладающей низкой вязкостью и высоким содержанием декстринов, заключается в том, что гидролизованный к-той крахмал до содержания декстрозы (Д) в 16—24% дополнительно гидролизуют ферментом до 26—40% Д. После очистки сироп уваривается до плотности 38—43° Бэ. Содержание в нем образующихся в-в (в пересчете на глюкозу) достигает 0,8—0,96. Напр.: после кислотного расщепления до содержания Д 16—23% нейтрализуют до рН 4,6—5,4 и при 38—51° обрабатывают ферментом, повышая % Д до 26—38. Часть скоагулировавшегося белка ферментом превращается в аминокислоты. Остальная его часть и жиры удаляются на жиротделителе. Очистку сиропа можно производить, нагрев его до 80—110°, охладив до 80—89° и профильтровав при этой  $t_{\text{ре}}$ . Нагревом патоки плотностью 40—41° Бэ до 105—120° (в автоклаве) и быстрым охлаждением до  $t_{\text{ры}}$  разлива достигается стерилизация продукта. Для произ-ва пригодны все виды крахмала. Н. Баканов

См. также: Декстран, опред. влажности 8288. История 7044

## БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы М. С. Гарденин, А. М. Емельянов

**10215.** Современные направления развития бродильной промышленности. Мутай, Танабэ (發酵工業最近の動向. 務谷蔵人, 田邊脩), Karaky kogei. Chem. Ind. (Japan), 7, № 6. 31—34 (япон.)

**10216.** Устройства для автоматического регулирования и их применение в бродильном производстве. Матияма (自動制御装置とその應用. 町山虎弘), 醸酵協會誌, Хакко кекайси, J. Ferment Assoc., 1955, 13, № 9, 17—29 (япон.)

**10217.** Применение плодовых вод крахмальных заводов в производстве дрожжей. Карчевская (Zastosowanie wody owocowej z krocchmalni w produkcji drozdzy. Karczewska Helena), Przem. spozywczy, 1955, 9, № 9, 280—282 (польск.; рез. русск. англ.)

Описаны эксперим. работы по использованию плодовых вод крахмальных заводов (состав которых приводится) вместо чистой воды при выработке дрожжей из мелассы. Производились дрожжи пекарские, высокобелковые и штаммы 2-й генерации, для которых приведены состав заторов и характеристика. Лабор. и заводские опыты показали, что использование вместо чистой воды плодовых вод крахмальных заводов дает увеличение выхода дрожжей в 1—1,5 кг на 1 м<sup>3</sup> использованных отходов крахмальных заводов, снижая одновременно расход азотных и фосфорных солей для питания

Одновременно снижается кол-во сточных вод на крахмальном за-де. Использование плодовой массы воды возможно при произ-ве дрожжей не только из мелассы или картофельной мезги, но и из сульфитных шелоков. Рекомендуется при размещении новых дрожжевых и картофелекрахмальных за-дов учитывать возможность кооперирования их работы.

**Н. Баканов 10218.** Значение патоки как сырья и ее использование для производства спирта и дрожжей. О л б р и х (Die Bedeutung und Verwertung der Melasse unter besonderer Berücksichtigung ihrer Vergärung und Verhefung. Olbrich Hubert), Brantweinwirtschaft, 1955, 77, № 20, 374—378; № 21, 413—417; № 22, 439—444; № 23, 466—470; № 24, 483—486; 1956, 78, № 1, 12—16; № 2, 27—30; № 3, 43—45; № 5, 115—117; № 6, 127—130 (нем.)

Обобщены данные по составу различных видов патоки, способам их переработки на дрожжи, спирт, ром, лимонную к-ту, корма и различные соли, а также по использованию в качестве топлива. Приведены данные по качественному составу сахаров и несахаров патоки и показатели: буферной емкости патоки, содержания питательных, ростовых и красящих в-в и  $\text{SO}_2$ . Дана характеристика микрофлоры патоки. Рассмотрены требования, предъявляемые к качеству патоки в зависимости от способа их использования. Приведены ежегодные статистич. данные по произ-ву, переработке и стоимости патоки в ФРГ за период 1950/51—1954/55 гг., а также действующие правила отбора проб и анализа патоки.

**Г. Ошмян 10219.** Современные проблемы технологии бродильной промышленности. М у т а й (最近の醸酵工業技術の諸問題について. 務台蔵人), 醸酵協會誌, Хакке кёкайси, J. Ferment. Assoc., 1955, 13, № 9, 1—4 (япон.)

Дана сравнительная оценка способов произ-ва спирта.

**Г. Н. 10220.** Непрерывное брожение. Г е р м а н (Fermentacja ciągła. Herman Alojzy), Techn. przem. spożywc., 1956, 5, № 7, 231—233 (польск.)

Рассматриваются преимущества и недостатки периодич. полунепрерывного и непрерывного способов (НС) сбраживания паточного сусла. НС брожения признан наиболее выгодным по выходу спирта, производительности аппаратуры и затратам труда на обслуживание при условии усиления технич. контроля за процессом. Спиртосъем с 1 м<sup>3</sup> дрожжевой и бродильной псевды составляет: при периодич. способе 34—45, при полунепрерывном способе 49, при НС > 100 л в сутки. Повышение выхода спирта при НС брожения происходит за счет более глубокого высбраживания сахаров и снижения трат на образование дрожжевых клеток. Рекомендуется двухпоточный НС брожения с конц-ией 13° для дрожжевого сусла и 32—34° для крепкого сусла. Дрожжевое сусло готовят путем задачи конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в 20-кратном кол-ве воды из расчета 1.5° конечной кислотности сусла, дополнительной задачи питательных в-в (суперфосфата 2 кг и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  1 кг на каждые 100 л спирта), кипячения и добавления горячей воды из дефлегматора, из расчета получения конц-ии сусла 12—14°. Готовые дрожжи поступают одновременно с крепким суслом в один и два, а иногда даже в три бродильных чана. Бродильная батарея состоит из двух дрожжевых и восьми бродильных чанов, в которых поддерживаются следующие содержания сахара (в скобках) и спирта: дрожжевые чаны № 1 (0), 2, 6; № 2 (0), 4, 5; бродильные чаны № 1 (2.27), 6, 3; № 2 (1.81), 6, 9; № 3 (4.62), 6, 7; № 4 (2.93), 8, 0; № 5 (1.60), 8, 8; № 6 (1.04), 9, 2; № 7 (0.82), 9, 6 и № 8 (0.58), 9, 7. Рекомендуется пользоваться смесью нескольких рас дрожжей, которые в основном распределяются в ходе брожения по отдельным чанам в соответствии с их свойствами

и условиями среды.  $\text{CO}_2$  брожения проходит последовательно через все чаны батареи и таким образом пена первых чанов гасится в последних чанах более спокойного брожения. Вся бродильная посуда герметически закрыта. Переток бражки из чана в чан осуществляется по соединительным трубам снизу вверх на расстоянии 50 см от верхнего края следующего чана. Чаны промываются и стерилизуются редко.

**Г. Ошмян 10221.** Выработка фруктового спирта на винных заводах. М о н а с т е р с к и й (Produkujemy spirytus owocowy w wytwórniach win. Monasterski Witold), Techn. przem. spożywc., 1956, 5, № 7, 234—235 (польск.)

Обосновывается целесообразность получения спирта из отходов пром-сти, перерабатывающей фрукты на вина, джем и т. п. продукты. Рекомендуется производить перегонку отходов на кубовом аппарате периодич. действия, с расчетом получения спирта 80%-ной крепости. Подсчитывается возможная экономия от осуществления предлагаемого мероприятия на территории ПНР.

**Г. Ошмян 10222.** Использование сельскохозяйственного сырья в бродильной промышленности. Хейс (Utilization of agricultural raw materials in fermentation. The products and their use in industry. Hayes F. M.), S. Afric. Industr. Chemist, 1956, 10, № 6, 122—124 (англ.)

Рассмотрены вопросы использования с. х. сырья в условиях Южно-Африканского Союза для спиртовой и дрожжевой пром-сти, произ-ва продуктов ацетонбутилового брожения, органич. к-т, антибиотиков, ферментативных препаратов и витаминов.

**А. Емельянов 10223.** Использование хроматографии на бумаге в химии брожения. Ды р, К р у м п а н з л (La chromatographie sur papier au service de la chimie des fermentations. Dyr Joseph, Krumphanz Vladimír), Inds aliment. et agric., 1956, 73, № 6, 441—446 (франц.; рез. нем.; англ.)

Рекомендуется метод хроматографии на бумаге для изучения хода изменений сахаров патоки при спиртовом брожении. Хорошие результаты получены при использовании фильтровальной бумаги Watman 1, размерами 43×38 см, р-рителем смесью *n*-бутанола, уксусной к-ты и воды (4: 1: 5) и проявителями, вначале бензидиновым (0.5 г бензидина, 20 мл конц. уксусной к-ты и 80 мл 96%-ного этанола), а затем анилиновым (0.2 М р-ра павелевой к-ты и р-р 0.93 г перегнанного анилина в 50 мл 96%-ного этанола, которые смешивают перед употреблением). Бензидиновый проявитель окрашивает в шоколадно-коричневый цвет мелибиозу и совсем не окрашивает рафинозу. Анилиновый проявитель позволяет идентифицировать все сахара. Исследование продолжается 40 час., бумага сушится 15 мин. при 60°, опрыскивается и сушится при 105° для проявления пятен. Путем идентификации отдельных сахаров спланным методом в сусле и бражке через каждые 6 час. в ходе 30-часового брожения были изучены свойства различных дрожжей по отношению к скорости сбраживания сахаров мелассы. Установлено, что испытанные дрожжи сбраживают рафинозу на 1/3 и полностью сбраживают только пивные дрожжи (содержащие мелибиозу). Во всех случаях рафиноза сбраживается только в конце брожения, когда все остальные легко усвояемые дрожжами сахара уже практически сбрадили. Дрожжи, выделенные из тростниковой мелассы, сбраживают быстрее фруктозу, чем глюкозу, обратное свойство обнаружено у дрожжей, выделенных из свекловичной мелассы. Установлено, что инверсия сахарозы протекает настолько быстро, что ее не удается обнаружить даже в ходе долива в бражку свежего сусла. В заводских условиях этот метод позволил проследить за скоростью сбражи-



вания отдельных сахаров сахара, что послужило показателем для более правильного регулирования скорости притока свежего сахара в бражку. Была выявлена целесообразность придерживаться постоянной концентрации сахара ~2%, ниже которой не рекомендуется вести брожение.

Г. Ошмян  
10224. Методика оценки спиртовых качеств картофеля. Копал (Libovarská hodaota bramborů a methodika jejího stanovení. Kopal Stanislav), Sbor. Českosl. akad. zeměd. věd. Rostl. výroba, 1955, 28, № 1, 69—80 (чеш.; рез. русс.)

Разработан лабор. метод оценки качества картофеля с учетом свойств, содержащихся в различных его сортах спиртообразующих в-в, включая качество крахмала, и их влияние на выход спирта. Метод оправдал себя на ряде сортов картофеля различного происхождения урожая 1951—1954 гг. Метод предназначен к использованию в н.-и. работе и в производственном контроле.

Г. Ошмян  
10225. Определение содержания спирта по удельному весу водно-спиртовых смесей. Раушер, Фойгт (Bestimmung des Alkoholgehalts in verschiedenen Tauchgewichtsverhältnissen. Rauscher K., Voigt J.), Lebensmittel-Ind., 1956, 3, № 6, 189—190 (нем.)

Изложение основ определения и расчета уд. веса жидкостей различными по степени точности способами для последующего определения по таблицам объемного или весового содержания спирта.

Г. Ошмян  
10226. О накипи, образующейся в башне для перегонки сахара. (煙塔に析出する炭酸塩の「スケール」に就て), 醸酵協會誌, Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc., 1956, 14, № 4, 25—27 (япон.)

10227. Производство спирта в Швеции. 1. Способы экономии тепла при перегонке. — (スウェーデンにおけるアルコール製造. 附アルコール蒸溜における熱節約法), 醸酵協會誌, Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc., 1956, 14, № 5, 23—27 (япон.)

10228. Влияние температуры бражки на расход пара непрерывнодействующего перегонного аппарата. Брейер (Der Einfluß der Maische — Zulauftemperatur auf den Wärmebedarf eines kontinuierlich arbeitenden Destillierapparates. Breuer Rudolf), Branntweinwirtschaft, 1956, 78, № 9, 193—198 (нем.)

Расчетным путем построены таблицы расходования пара на перегонку бражек с содержанием спирта от 1 до 8% и т-ре подогрева в пределах 40—100° при выработке спирта, крепостью 50 и 94 вес. %. Выявлено, что подогрев бражки до кипения дает незначительное снижение общего расхода пара только при крепости бражек >7%, тогда при крепости бражек <7% получается заметный перерасход пара. Так, напр., при выработке 50%-ного спирта из 1%-ной бражки требуется 137 кг пара при подогреве бражки до 60° и 168,8 кг при ее подогреве до 99°. Причиной этого является необходимость в увеличении миним. флегмового числа с повышением т-ры подогрева бражек, в целях обеспечения получения спирта с заданной крепостью, что влечет за собою повышение расхода пара, особенно чувствительным при низкой конц-ии спирта бражек.

Г. Ошмян  
10229. Шарантская водка. Лукхардт (Eau-de-vie des Charentes. Beobachtungen und Gedanken auf einer Studienfahrt. Luckhardt Helmut), Alkohol-Ind., 1956, 69, № 14, 364—366 (нем.)

Описываются специфические климатич. и почвенные условия местности Шарант (Франция), обеспечивающие выращивание высококачественного винограда для произ-ва коньяков. Приводится краткое описание местных приемов виноделия и перегонки для выработки высококачественных коньяков. Утверждается, что применение современных аппаратов и методов перегонки

способствует ухудшению качества коньяков, в связи с чем там предпочитают применять двойную огневую перегонку виноматериалов на аламбиках.

Г. Ошмян  
10230. Опыт улучшения качества водки на 1-м Государственном спирто-водочном заводе в Цзиньчжоу. — (地方國營錦州第一製酒廠改進白酒質量的經驗), 中國輕工業, Чжунго цингун-е, 1955, № 21, 31—32 (кит.)

10231. К вопросу о дегустационной оценке коньячного спирта. Личев (Към въпроса за дегустационната оценка на конячния спирт. Личев В. И.), Лозарство и винарство, 1956, 5, № 1, 45—48 (болг.)

Рассматриваются 3 метода дегустации коньячных спиртов: 1. Обычная дегустация; разбавление спирта ввиду нарушения равновесия составных частей не допускается. 2. Фракционированная перегонка; 240 мл коньячного спирта, предварительно разб. до 40°, перегоняют с дефлегматором на 8 фракций по 25 мл в течение 2 час. Каждая фракция дегустируется. 3. Сухая проба; коньячный спирт выпаривается досуха и через 3—5 мин. исследуется на аромат. При научных исследованиях необходимо применять все 3 способа дегустации.

И. Скурихин  
10232. Содержание витаминов в австрийском пиве. I. Свободный и связанный биотин в пиве. Клаусхофер, Кундрат (Der Vitamingehalt österreichischer Biere. I. Freies und gebundenes Biotin im Bier. Klaushofer H., Kundrat Ch.), Mitt. Versuchstat. Gärungsgew., 1956, 10, № 5—6, 73—75 (нем.)

Приводятся результаты определения биотина (I) в 10 образцах австрийского пива (из них 3 спец. сорта) в связанной и свободной форме с помощью *Lactobacillus arabinosus* 17—5 в качестве подопытного микроорганизма (Methods of vitamin assay, Interscience publishers Inc., 1951, 245). Найден I в свободном виде (усваиваемом подопытным микроорганизмом) в у в 100 мл: 0,14—0,42; в спец. сортах пива 0,41—0,56. Общее содержание I 0,37—0,97; в спец. сортах 0,72—0,90.

А. Емельянов  
10233. Об образовании кристаллического тирозина при автолизе пивных дрожжей. Гофман (Über die Bildung von kristallisiertem Tyrosin bei der Autolyse von Bierhefe. Hoffmann Ursula), Brauwelt, 1955, B95, № 41/42, 631—632, 634—639 (нем.; рез. англ., франц.)

При выдержке в стерильной воде автолиз пивных дрожжей протекает по-разному в зависимости от специфич. свойств последних, однако во всех случаях наблюдается появление внутри клеток дрожжей, по истечении 2—8 недель, коротких игловатых в-в, прокалывающих клеточную стенку и достигающих впоследствии иногда 10—20-кратной длины клетки, обретающей при этом прямые или спиралеобразные формы игл, нитей или полос. В старых культурах упомянуты в-ва образуют белые комочки с повышенным уд. весом, которые оседают на дно культуры. Методами растворения, спектрофотометрии, измерений и способами хим. качеств. анализа установлено, что образуются в ходе автолиза вышеописанные в-ва представляют собою кристаллич. тирозин.

Г. Ошмян  
10234. Опыт классификации горьких веществ пива и пива. Салач, Ванкюра, Котрла-Ханалова (Essais de classification analytique de substance amères du mout et de la bière. Salach V., Vancura M., Kotrla-Hanalova T., Petit J., brasseur, 1953, 61, № 2466, 742, 743—744, 747—749 (франц.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 79961  
10235. Снижение пивоваренной ценности хмеля, переработанного тлей. Котрла-Ханалова (Povarovské znehodnocení chmele mšicí. Kotrla-H

palová Milena), Kvasný průmysl, 1956, 2, № 3, 52—55 (чеш.; рез. рус., нем., англ., франц.). Отрицательное влияние тли (*Pharodon humuli*) на качество хмеля было подтверждено органолептическими оценкой пива, приготовленного с использованием хмеля, пораженного тлей.

Г. Ошмян  
10236. Об охлаждении и осветлении пивного сусла с применением фильтрования хмелевой мути по Ферману. Части 1, 2, 3, 4, 5. Хейльмейер, Финк (Über das Kühlen und Klären von Bierwürze unter besonderer Berücksichtigung der Hopfentrubfiltration nach Fehrmann. Heilmeyer Franz, Fink Hermann), Brauwelt, 1953, № 23, 281—285; № 25, 313—315; № 27, 337—339; № 29, 361—363; № 31, 387—389 (нем.).

Описание и критич. анализ способов охлаждения и осветления мутного сусла путем седиментации и центрифугирования, а также фильтрования по Ферману.

А. Емельянов  
10237. Сводный отчет о биологических исследованиях за год. Фюссер (Zusammenfassender Bericht über die biologischen Untersuchungen eines Jahres. Füsser Hans), Brauwelt, 1955, B95, № 51, 860 (нем.).

Результаты контрольных анализов образцов сусла, дрожжей, пива, воды, проведенных Ин-том брожения Кёльнского ун-та в 1954 г.

А. Емельянов  
10238. Отчет о биологических исследованиях за год. Фюссер (Bericht über biologische Untersuchungen eines Jahres. Füsser Hans), Brauwelt, 1956, B96, № 40—41, 666—667 (нем.).

Результаты контрольных анализов образцов сусла, дрожжей, пива, воды, проведенных институтом брожения Кёльнского ун-та в 1955 г. На основании данных многолетних анализов приводится соотношение процентного содержания сарцин и молочнокислых бактерий в трех видах пива, соответственно 69, 80 и 89% и 31, 20 и 11%, при общей обсемененности пива 18,45 и 41%.

А. Емельянов  
10239. К вопросу об опытных микро-солодовнях. Кауэрт (A propos de micromaltage. Kaupert Georges), Fermentatio, 1953, № 6, 259—265; Petit J. brasseur, 1953, 61, № 2470, 815—816, 817—818 (франц.).

Описана лабор. аппаратура для приготовления зеленого солода.

И. Бобрин  
10240. Акролеин в уксусе. Розенталер, Веgezзи (Acrolein in Essigen. Rosenthaler L., Vegezzi G.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1955, 102, № 4, 244 (нем.).

В некоторых образцах уксуса обнаружен акролеин колориметрич. р-цией с гексилрезорцин-трихлоруксусной к-той и по данным спектров поглощения. Происхождение акролеина приписывается попаданию его с субстратом в броющую среду. Делается вывод, что ферменты, способствующие превращению ацетальдегида в уксусную к-ту, неспособны воздействовать на акролеин и его соединения.

Г. Ошмян  
10241. Новые сведения о влиянии *Botrytis cinerea* в виноделии. Блага (Nové názory na vliv Botrytis cinerea ve vinařství. Blaha Josef), Kvasný průmysl, 1956, 2, № 2, 38—40 (чеш.; рез. рус., нем., англ., франц.).

Обзор активаторов и антибиотиков брожения, выделенных из грибка *Botrytis cinerea*. Особенно подробно рассматривается антибиотик ботринин. И. Скурин

10242. Действие  $\gamma$ -излучения на виноградные вина и коньячные спирты. Цецхладзе, Кипиани (დებისა და კონიაკის სპირტზე  $\gamma$ -გამოსხივების მოქმედება. ცეცხლაძე თ., კიპიანი ბ.), საქ. სსრ მეც. ჟურნ., 1956, 17, № 4, 303—308. Сообщ. АН ГрузССР, 1956, 17, № 4, 303—308 (груз.).

Проводились опытные облучения вин  $\gamma$ -излучением Со<sup>60</sup>, причем полученная каждым образом доза облучения измерялась при помощи окисления Fe<sup>2+</sup> в Fe<sup>3+</sup>. Во всех образцах вин наблюдалось в начале облучения выпадение обильного осадка, который по мере увеличения дозы частично вновь растворялся. Установлено, что существенные изменения физ.-хим. и вкусовых свойств вин наступают, начиная с доз порядка 100 000 фэр и выше, в зависимости от качества облучаемого образца. Наиболее чувствительным к воздействию облучения оказалось вино европейского типа № 23, затем следовали кахетинские вина, красное вино «Саперави», мадера, портвейн и на последнем месте — коньячные спирты. При облучении любого из испытанных образцов дозами от 100 000 до нескольких млн. фэр происходило нарастание кислотности, повышение содержания альдегидов, ацеталей и эфиров и уменьшение дубильных и красящих в-в. Выявлено, что для каждого вина существует оптимальная доза облучения, при которой улучшаются его органолептические свойства, однако облучение созревших вин приводит к ухудшению органолептических свойств. Облучение коньячных спиртов также дает положительные результаты. Использование  $\gamma$ -облучения для ускорения процессов созревания экономически выгодно и является перспективным.

Г. Ошмян  
10243. Удаление железа из вин при помощи ионитов. Бегунова Р. Д., Захарина О. С., Чаленко Д. К., Виноделие и виноградарство СССР, 1956, № 4, 14—16.

Проведены опыты по обработке плодово-ягодных (яблочное крепкое, белое крепкое) и виноградных вин катионитами КУ-1, СБС и анионитом ЭД-10 для удаления из них железа. Установлено, что железо в указанных винах (за исключением вина Сильванер) находится в виде комплексных соединений, вследствие чего оно не удаляется катионитами, но почти полностью извлекается анионитом ЭДС-10, заряженным анионами лимонной к-ты. После такой обработки вина по своим органолептическим свойствам не уступают контрольным, а в ряде случаев превосходят их. При этом наблюдается некоторое снижение их кислотности. Лучшие результаты получены при обработке в статич. условиях при дозе ЭД-10 6,5—7 г в 1 л и продолжительности выщелачивания 3—4 часа.

А. Емельянов  
10244. Предупреждение помутнения вина, вызванного присутствием железа и меди. Джалелян, Лактон (Prevention of copper and iron turbidities in wine. Joslyn M. A., Lukton Aaron), Wines and Vines, 1954, 35, № 4, 59—61; Hilgardia, 1953, 22, № 14, 451—533 (англ.).

Рассматриваются работы американских исследователей по применению различных соединений для удаления из вин железа и меди. Наиболее эффективными реагентами для удаления меди оказались рубеоновая к-та и ферроцианидный комплекс (берлинская лазурь). Железо этими реагентами удалялось частично или совсем не удалялось.

О. Захарина  
10245. Содержание алюминия в суслах и винах Пфальца. Талер, Мюльбергер (Der Aluminium — Gehalt von Pfälzer Traubenmost und Wein. Thaler H., Mühlberger F. H.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1956, 103, № 2, 97—108 (нем.).

Сообщаются данные анализов по определению содержания Al в осветленных и неосветленных суслах и винах Пфальца. В неосветленном сусле Al содержалось до 32 мг/л, и почти весь в осадке, в осветленном — до 1,52 мг/л. В осветленном красном сусле Al содержалось меньше, чем в белом, красные вина, наоборот, оказались более богатыми Al, чем белые. В белом осветленном сусле содержание Al увеличивалось при хра-

нении, при брожении он переходил в осадок. В красных винах содержание Al было выше, чем в осветленном сусле.

О. Захарина

**10246.** Теория спиртового брожения на службе виноделия. Простосердов Н. Н., (Теория ферментативной алкоолици ми служба винэритулуй. Простосердов Н. Н.), Градинэритул, виеритул ши винэритул Молдовей, 1956, № 3, 53 (молд.); Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1956, № 3, 49—50

Рассмотрено применение в практике виноделия двух основных положений современной теории спиртового брожения о том, что возбудителями последнего в виноградном сусле являются дрожжи и что распад углеводов при этом до спирта и углекислоты идет через ряд промежуточных р-ций под влиянием комплекса ферментов (зимаза), независимого от растительных функций дрожжей.

А. Емельянов

**10247.** pH виноградных сусел как дополнительный показатель для оценки технологии вин. Негр (Le pH des mouts est une détermination complémentaire utile pour préciser le mode de vinification. Nègre E.), Progr. agric. et vitic., 1954, 142, № 29—30, 32—39 (франц.)

Рассматривается роль pH в виноделии в 3 направлениях: 1) определение оптимальной величины pH для разных вин; 2) изменение pH в процессе переработки винограда на вино и при хранении вин в связи с их стабильностью и органолептическими свойствами; 3) использование показателя pH для контроля произ-ва.

Н. Простосердова

**10248.** Об определении концентрации и количества дрожжей в ходе брожения по показателям мутности бражки. Шмидт (Über die Bestimmung der Hefekonzentration und der Hefemenge während der Gärung mit Hilfe der Trübungsmessung. Schmidt A.), Brannweinwirtschaft, 1956, 78, № 10, 213—217 (нем.)

Сопоставлением показателей мутности и содержания дрожжей в паточной бражке на протяжении всего процесса брожения выявлено наличие постоянной линейной зависимости между упомянутыми показателями для одной и той же величины дрожжевой клетки. Установлено, что средняя величина дрожжевой клетки остается практически постоянной на протяжении всего периода главного брожения, тогда как в начале и конце брожения она заметно меняется, что влечет за собою изменение значения фактора взаимосвязи между показателями мутности и содержания дрожжей в бражке. При пользовании калибровочными диаграммами, построенными соответственно с изменением значения средней величины дрожжевой клетки, ошибка определения содержания дрожжей по показателю мутности не превышает 3%. Описан ультрафотометрич. прибор, автоматически регистрирующий результаты определения, использованный в приведенных опытах по определению мутности. В приборе применен эффект Тиндэля и учет степени рассеивания и отклонения света при столкновении со взвешенными в исследуемой жидкости частицами. Цветность р-ра не оказывает влияния на точность определений. Фильтрат паточной бражки, полностью освобожденной от дрожжевых клеток, показал условную мутность в пределах 0,8—1,4%, которая приписывается наличию коллоидных частиц в фильтрате, а не цветности последнего. Приведены теоретич. основы применения показателя мутности в разработанном методе определения конц-ии дрожжей в бражке и их содержания в бродильном чане в целом.

Г. Ошмян

**10249.** Открытие искусственных красителей в пищевых продуктах и их идентификация методом хроматографии на бумаге. Дезюсс, Дебом (Re-

cherche des colorants artificiels dans les denrées alimentaires et identification des colorants par chromatographie sur papier. Vins, vermouths, apéritifs, liqueurs, sirops et limonades. Deshusses J., Desbarmes P.), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1956, 47, № 1, 15—19 (франц.; рез. нем., англ.)

Уточнен официальный итальянский метод (Garoglio, Nuovo trattato di enologia, 1953, 3, 1085) для открытия наличия искусств. красителей в винах, вермутах, ликерах, аперитивах и сиропах. Метод основан на фиксации красителя на шерсть, последующем извлечении его на холоду 2%-ным аммиаком, очистке, конц-ии и подразделении и идентификации сконцентрированного красителя методом восходящей хроматографии на бумаге, с использованием в качестве р-рителей 2%-ного аммиака, насыщ. метилизобутилкетонем или р-ра из 50 мл ацетона, 200 мл дистил. воды и 5 мл конц. HCl. Метод позволяет открыто и идентифицировать 0,5 мг/л красителей. Приводится подробное описание техники выполнения определения.

Г. Ошмян

**10250.** Обработка вина ионообменными смолами.

Ранкин (Treatment of wine with ion-exchange resins. Rankin B. C.), Austral. J. Appl. Sci., 1955, 6, № 4, 529—540 (англ.)

Сообщаются результаты опытов по обработке вин катионитами и анионитами. При обработке Н-катионитами повышалась титруемая кислотность вина и, соответственно, снижалась конц-ия K, Na, Ca, Mg, Fe и Cu. Содержание этанола, редуцирующих сахаров, летучих к-т и винной к-ты не изменялось. Обработка предохраняла вино от выпадения винного камня. Сильнокислотные сульфоновые смолы оказались более пригодными благодаря их большей обменной емкости, но могут также использоваться и слабокислотные смолы. Анионообменные смолы применялись в ОН-форме, за исключением двух опытов, где они заряжались анионами лимонной к-ты. В обработанных винах происходило уменьшение титруемой кислотности и содержания винной к-ты, конц-ия остальных компонентов не изменялась. Органолептическ. свойства вин улучшались, но от выпадения винного камня обработка анионитами не предохраняла. Слабощел. смолы оказались более пригодными, чем сильнощел., заметно изменяющие состав и вкус вина. При обработке вин как катионитами, так и анионитами Fe и Cu частично удалялись.

О. Захарина

**10251.** Ускоренный метод определения спирта в отходах виноделия. Бондарев М. В., Шприцман Э. М., Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1956, № 3, 50—51

Предлагается модификация аппарата Брюна и Вези-не для отгонки спирта с водяным паром из виноградных выжимок. Лабор. установка состоит из конич. широкогорлой колбы, емк. 1 л, стеклянной гильзы со съемным сетчатым донышком, шарикового холодильника и приемника. Перегонку спирта из навески выжимок ведут до заполнения приемника на 0,9 его емкости и определяют содержание спирта по уд. весу с последующей поправкой на летучие к-ты. Приводятся чертежи и описание аппаратов для отгонки спирта из выжимок и дрожжей.

А. Емельянов

**10252.** Получение безалкогольных продуктов из виноградного сусла. Марек-Кортес (Elaboración de productos analcohólicos del mosto de uva. Maraca Cortés Ildefonso), Rev. cienc. apl., 1955, 9, № 3, 231—234 (исп.)

Обзор методов получения и стабилизации безалкогольных продуктов из виноградного сусла.

Б. Афанасьев

**10253.** Витаминизирование освежающих напитков. Ковальский (Witaminizowanie napojów chłod-



zacych. Kowalski Jan), Techn. przem. spożywc., 1956, 5 № 7, 230—231 (польск.)  
Обосновывается целесообразность витаминизирования освежающих напитков. В ПНР используется для этой цели в основном сгущенный экстракт шиповника, содержащий 300—400 мг% витамина С, с помощью которого содержание витамина С в напитке доводится до 8—10 мг%.  
Г. Ошмян

10254 К. **Итальянские вина.** Бод (Wines of Italy. Bode Charles Gustav. London, Owen, 1956, viii, 9—135 pp., ill., 16 sh.) (англ.)

10255 К. **Виноделие.** Ранкович (Винарство. Ранковић Божидар Ђ, Београд, «За дружна књига», 1955, 320 стр., илл.) (сербо-хорв.)

10256 К. **Осветление вин и соков.** Жендовский (Klarowanie win i soków pitnych. Rzędowski Wiesław. Warszawa, Wydawn. Przem. Lekkiego i Spożywc., 1956, 103, 1 нлб. s., ill., 7.30 zł) (польск.)

10257 Д. **Оценка способов осахаривания крахмалитого сырья для спиртового брожения.** Ли (Evaluation of saccharifying methods for alcoholic fermentation of starch substrates. Lee Alice. Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1955), Iowa State Coll. J. Sci., 1956, 30, № 3, 403—404 (англ.)

10258 Д. **Исходные виноматериалы для цимлянско-игристого.** Панкова Н. И. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти, М., 1956

10259 П. **Способ получения этилового спирта и его очистки.** Мейкок, Дани (Method for producing and refining ethyl alcohol. Maucok Russell L., Dunn Clarence L.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 513586, 7.06.55

Этиловый спирт получают из этилена и водяного пара, в присутствии фосфорнокислого катализатора, при повышенных т-ре и давлении. Полученный продукт опрыскивают в газовом состоянии р-ром щелочи или фосфатного буфера, с расчетом достижения в конденсате рН 6—9 и затем ректифицируют для выработки высококачественного конц. этилового спирта.

Г. Ошмян

10260 П. **Способ производства спиртного напитка.** Инхофен (Verfahren zur Herstellung eines alkoholischen Getränkes. Inhoffen Walther). Пат. ФРГ 893933, 19.10.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 12, 2725 (нем.)]

Одна и та же жидкость подвергается 2-кратному сбраживанию методом верхового брожения различными видами дрожжей (напр., пивные и винные дрожжи) и затем обрабатывается обычным способом. Г. Ошмян

10261 П. **Способ обработки ферментированных жидкостей и продуктов перегонки.** Хендри, Грин, Мензис (Process of treating fermented liquors and distillates. Hendry Neil, Green John, Menzies Alastair J.). Канад. пат. 513040, 17.05.55

Предлагается способ улучшения питьевых качеств спиртовых погонов, состоящий в их обработке при т-ре, значительно превышающей 20°, синтетич. катионообменной смолой, содержащей свободные сульфогруппы, и последующей нейтр-ции обработанных погонов и доведения до первоначального объема нейтрализованных погонов. Катионообменная смола применяется для удаления сложных эфиров, альдегидов, простых эфиров и имеет обменную емкость в сухом состоянии 2,0—2,4 мм-экв на 1 г.  
Б. Киселев

10262 П. **Метод обработки жидкостей.** Найроп (Method of treating liquids. Nyrop J. E.). Англ. пат. 722815, 2.02.55

Патентуется способ ускорения процессов созревания напитков, в частности виски и уксуса, которые созревают при выдержке в соприкосновении с древесиной. Для этой цели обеспечивают контактирование обрабатываемого напитка с тонко измельченной древесиной и каталитически активным углем или другим катализатором, обладающим развитой поглотительной поверхностью, после чего пропускают через напиток пульсирующий ВЧ-ток или постоянный ток с периодически изменяемым направлением. Контактное взаимодействие может производиться вначале с древесиной и затем с катализатором или одновременно, причем оно осуществляется либо во взвешенном состоянии, либо путем пропуска обрабатываемого напитка через соответствующие слои древесины и катализатора. Древесина для контактирования, напр. дуб, может быть подвергнута предварительному обжигу (для аромата) или кальцинированию одновременно с катализатором.

Г. Ошмян

10263 П. **Способ производства виски.** Нейрйтер (Process for producing whiskey. Neureuther George C.) [Hirat Walker & Sons Inc.]. Канад. пат. 510039, 8.02.55

Патентуется способ непрерывной фракционированной перегонки бражек с отбором отдельных фракций отгона, из числа которых некоторые подвергаются второй перегонке для выделения сивушных масел и головных продуктов, а в состав готового виски отбираются определенные фракции в разных колич. соотношениях, в зависимости от ожидаемого качества готового продукта. Отдельные варианты способа предусматривают возврат в верхнюю часть перегонной колонны в виде флегмы части конденсата отгона, последующий отбор определенной фракции из зоны, расположенной над точкой поступления бражки в колонну и направление этой фракции в следующую колонну, где методом фракционированной перегонки отбирают головные продукты, освобождают спирт от нежелательных примесей, возвращают часть конденсата для второй перегонки в перегонную колонну, а часть конденсата подвергают второй фракционированной разгонке в отдельной третьей колонне. Регулировка процесса перегонки ставится в зависимость от предсказываемого качества виски. Перегонная установка состоит из трех колонн, из которых первая предназначена для перегонки бражек, а остальные для фракционированной разгонки отдельных фракций отгона.

Г. Ошмян

10264 П. **Способ приготовления специального сорта пива.** Паульс, Кац (Procédé pour la préparation d'une bière spéciale. Pauls J. F. F. E., Quatz R. R. A.). Франц. пат. 1089165, 15.03.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 5, 991 (франц.)]

Затирание солода ведут, по крайней мере, дольше на полчаса и при т-ре, более способствующей образованию мальтозы, чем в обычном заторе, чтобы в готовом пиве рН равнялось 5,1. Перед началом главного брожения и в конце его добавляют экстракт диастаза. Пиво, приготовленное по этому способу, предназначено для диабетиков и страдающих ожирением.

А. Емельянов

10265 П. **Способ обработки жидкостей пивоваренного производства, содержащих белковые вещества.** Эггер (Verfahren zur Behandlung eiweißhaltiger Flüssigkeiten bei der Bierfabrikation. Egger Willy). Швейц. пат. 305101, 16.04.55 [Brauwelt, 1955, № 98B, 1635 (нем.)]

Предлагается применение ультразвука для частич-

ного разложения белковых в-в суслу и пива. Пример: в сусле, подвергнутом действию ультразвука (в течение 30—60 мин.), кол-во формольного N увеличилось до 34,13 мг в 100 см<sup>3</sup> (контроль 17,94 мг в 100 см<sup>3</sup>) или до 37,9% к общему N, вместо 19,9% контрольных.

А. Емельянов

**10266 П.** Способ осветления и стабилизации напитков из растительного сырья, содержащих танин (Process for clarifying and stabilizing vegetable beverages containing tannin) [Canadian Breweries, Ltd]. Англ. пат. 736565, 7.09.55

К напиткам, содержащим танин, добавляют перед их пастеризацией поливинилпирролидон (I) в кол-ве, достаточном для осаждения танина, и удаляют из напитка образовавшийся осадок. Кол-во добавляемого I составляет ~1/2 веса, содержащейся в напитке, напр. вине, дубильной к-ты. При обработке пива, кол-во добавляемого I составляет 0,5—2 ч. на 25 000 ч. пива.

Г. Ошмян

**10267 П.** Установка для быстрого приготовления дозированных растворов, необходимых для консервирования вина. Брэн (Dispositif permettant d'obtenir rapidement une solution dosée nécessaire à la conservation des vins. Brun J.). Франц. пат. 1082097, 27.12.54 [Chimie et Industrie, 1956, 75, № 1, 112 (франц.)]

Установка, обеспечивающая непрерывное получение дозированного р-ра SO<sub>2</sub> в потоке, без потерь газа, состоит из приемного чана для воды и SO<sub>2</sub>; трубопроводов для воды, газа и р-ра; измерительной аппаратуры для объема воды, веса газа и плотности р-ра. Г. Ошмян

**10268 П.** Высушивание в замороженном виде и восстановление слабоалкогольных напитков. Маутон (Freeze-drying and reconstituting fermented beverages. Mouton R. F.). Англ. пат. 716985, 20.10.54

Сухие слабоалкогольные напитки получают путем их замораживания и последующего высушивания при остаточном давлении в пределах 0,05—2 мм рт. ст. в вакуум-аппарате, имеющем двойные стенки, пространство между которыми с помощью труб, снабженных клапанами и пробками, соединено с сосудами, содержащими замороженные напитки; из этого пространства вакуум-насосом выкачивают пары и воздух. Из высушенного таким образом продукта можно снова получить напиток, обладающий консистенцией, вкусом и ароматом первоначального напитка, путем прибавления к нему воды, спирта и углеводов в соотношениях, присущих первоначальному напитку. К напитку можно добавить спирт или сделать его безалкогольным. Полученный сухой продукт может быть использован в кондитерских изделиях или спрессован в пилюли.

С. Светов

См. также: Вода для водочного произ-ва 9143, 9144. Хмель 2754Бх

## ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы М. С. Гарденин, А. М. Емельянов, А. Л. Прогорович

**10269.** Новейшие достижения в технологии пищевых продуктов. Никкиля (Katsaus elintarviketeknologiaan viimeaikaiseen kehitykseen. Nikkilä Olavi E.). Tekn. kemian aikakauslehti, 1956, 13, № 3, 79—81 (фин.; рез. англ.)

Рассмотрено современное состояние технологии пищевого произ-ва, развитие автоматизации процессов, внедрение новых методов горячей и холодной стерилизации, сушки, упаковки, хранения и транспортирования пищевых продуктов, применение новых консерван-

тов — сорбиновой, днацетилацетоуксусной и перуксусной к-т.

Г. Новоселова

**10270.** Значение химии растений и генетики для технологии пищевых продуктов. Томсон (Plant chemistry and genetics in food technology. Thomson A. G.), Food, 1956, 25, № 294, 83—86 (англ.)

Обзор последних исследований о влиянии генетики и хим. состава растительных в-в на вкусовое достоинство и структуру пищевых продуктов. Библ. 7 назв. Г. Новоселова

**10271.** Ионнообменные процессы в пищевой промышленности. Прадхан (Ion-exchange in food industry. Pradhan D. S.), Bombay Technologist, 1954—1955 (1955), 5, March, 50—53 (англ.)

Обзор. Библ. 10 назв. А. О.

**10272.** Облучение пищевых продуктов. Силверман (Radiation processing of foods. Silverman Joseph), Milling Prod., 1956, 21, № 1, 1, 19 (англ.)

Рассмотрение современного состояния и перспектив развития метода холодной стерилизации пищевых продуктов. Г. Новоселова

**10273.** Удлинение срока хранения пищевых продуктов путем облучения. Проктор, Никерсон, Личчарделло, Голдблит, Локхарт (Extension of food storage life by irradiation. Proctor B. E., Nickerson J. T. R., Licciardello J. J., Goldblith S. A., Lockhart E. E.), Food Technol., 1955, 9, № 11, 523—527 (англ.)

Приведены результаты бактериологич., органолептич. и хим. анализа различных продуктов после облучения высоковольтными катодными лучами и хранения; определены дозы катодных лучей, необходимые для удлинения срока хранения этих продуктов при t-ре 2—4°. Установлена возможность удлинения срока хранения шината путем бланширования, герметич. упаковки и облучения 1,5 × 10<sup>6</sup> фэр. Свиные сосиски, упакованные в пленку саран и облученные 1,0 × 10<sup>6</sup> фэр пригодны к употреблению после хранения в течение 120 дней. Мясной фарш в герметич. упаковке после облучения 10 × 10<sup>6</sup> фэр. сохраняется в течение 12 недель, однако необходимо введение 0,3% Na-соли фумаровой к-ты и 0,5% Na-соли глутаминовой к-ты во избежание развития постороннего запаха. Оприскивание ломтей мяса р-ром этих в-в не дает положительного результата.

Г. Новоселова

**10274.** О применении естественных излучений изотопа C<sup>14</sup> в химии пищевых продуктов и броидильной промышленности. Фальтинге (Über die Anwendung der natürlichen Strahlungsaktivität des C<sup>14</sup>—Isotops in der Lebensmittelchemie und Gärungsindustrie. Faltings V.), Brauerei, 1953, 6, № 3, Wissenschaftliche Beilage, 1953, № 3, 28—30 (нем.)

**10275.** Применение миниатюрного телевизионного устройства для контроля работы поточной линии на пищевом производстве. Вальтер (Now miniature TV aids food processing flow lines. Walter Leo), Canad. Packag., 1955, 8, № 9, 59—60 (англ.)

Телевизионную установку, выпускаемую фирмой «Marconi», широко применяют в Англии и США для контроля работы поточных линий при произ-ве напитков, в хлебопекарной и других отраслях пищевой пром-сти, а также в лабор. практике. Г. Новоселова

**10276.** Замораживание пищевых продуктов в Америке и Европе и перспективы производства замороженных продуктов в Японии. Макимура (歐米に於ける冷凍食品の現況と我國冷凍食品の將發. 牧村謙治), 冷凍. Райто, Refrigeration, 1955, 30, № 336, 117—129 (япон.)

10277. Замороженные продукты и общественная санитария. Камбаси (冷凍食品と公衆衛生. 神林三男), 冷蔵, Райто, Refrigeration, 1955, 30, № 336, 104—108 (япон.)

10278. Консервирование скоропортящихся пищевых продуктов. Агарвал (Preservation of perishable foods. Agarwal P. N.), Indian Med. Rec., 1955, 75, № 10, 195—198 (англ.)

Обзор. Библ. 6 назв. Г. Н.  
10279. Вопросы автоклавирования. Спильде (Autoklaveringsproblemer. Spilde Olav), Konserver, 1956, 14, № 3, 25—27 (дат.)

10280. Карбоксиметилцеллюлоза. Торлан (Karboksymethylcellulose. Taarland Torleiv), Tidsskr. hermetikind., 1954, 40, № 11, 533 (норв.)

Реферат доклада на конференции технологов консервной пром-сти. Опыты по использованию карбоксиметилцеллюлозы, как заменителя других загустителей в пищевой пром-сти, наложены ранее (см. Tidsskr. hermetikind., 1952, № 5, 249).

В. Нагорский  
10281. Аппараты для контроля герметичности консервных банок. Томасян (Aparate pentru controlul ermeticității la recipientele de conserve. Tomasiyan E. d.), Rev. ind aliment. prod. vegetale, 1955, № 7, 8—9 (рум.)

Описан прибор для проверки герметичности жестяных банок с готовой продукцией. Принцип его работы состоит в применении внешнего давления (1,5 атм) воздуха, проникающего в банки в случае их негерметичности. При вздутии банки происходит замыкание электрич. цепи, в которую включена сигнальная лампа.

А. Марин  
10282. Производство пищевых продуктов, обогащенных каротином путем введения *Neurospora sitophila*.

VII. Стойкость каротина в некоторых пищевых продуктах. VIII. О причине и предотвращении разрушения каротина в ферментированной бобовой пасте. Исши, Ивагаки (Neurospora sitophila によるカロチン強化食品の研究. 第7報. 数種食品中のカロチン安定度. II. 第8報. 味噌熟成中におけるカロチン減少の原因とその対策. 石井隆一郎, 岩垣智恵子), 醸酵工學雜誌, Хакко когаку даасси, J. Ferment. Technol., 1953, 31, № 12, 471—473; 1954, 32, № 6, 238—243, 23 (япон.; рез. англ.)

VII. В производственных условиях изучена возможность обогащения провитамином А сухого молока, ферментированной бобовой пасты, маргарина и арахисового масла путем добавления конидий *Neurospora sitophila*. Конидии предварительно прогревали в течение 30 мин. при 85°. Сухое молоко после 6-месячного хранения без добавления антиокислителей содержало 42—66% исходного кол-ва каротина. Ферментированная бобовая паста после 9-месячного хранения содержала 90—108% каротина, что указывает на большую стойкость каротина в конидиях. Маргарин через 3 месяца содержал 66% исходного кол-ва каротина, а с применением антиокислителя 88—95%, однако в первом случае окраска маргарина ухудшалась. В арахисовое масло конидии вводили в смеси с 50%-ным р-ром сорбита; после хранения в течение 2 месяцев оно содержало 80% каротина.

VIII. Установлено, что разрушение каротина вызывается главным образом действием липоксидазы и сопряженных диеновых перекисей, содержащихся в сое, а также плесневого грибка *Aspergillus*. При обычной варке в свежих соевых бобах разрушения каротина почти не происходило, в обезжиренных или подкисленных бобах наблюдалось это явление. В последнем случае степень разрушения каротина уменьшалась при вымачивании бобов в р-ре NaOH или KOH. Пред. сообщ. см. Хакко когаку даасси, J. Ferment. Technol., 1953, 30, 298.

Г. Новоселова

10283. Применение продуктов этерификации жирных кислот в пищевой промышленности. Кьюэрт (The use of fatty acid esters and ethers in foods. Keworth C. M.), Food, 1954, 23, № 278, 412—415 (англ.)

Обзор. Библ. 13 назв. В. М.

10284. О возможности применения соев в пищевой промышленности. Зайиц (Možnosti uplatnění soje v potravinářském průmyslu. Zajíc Boris), Průmysl potravin, 1955, 6, № 9, 446—449 (чеш.; рез. русс.)

Обзорная статья. Е. Ш.

10285. Сравнительная чувствительность двух органолептических методов оценки качества пищевых продуктов. Пилгрим, Вуд (Comparative sensitivity of rating scale and paired comparison methods for measuring consumer preference. Pilgrim Francis J., Wood Kenneth R.), Food Technol., 1955, 9, № 8, 385—387 (англ.)

Проведены опытные дегустации 12 пар различных блюд по двум методам органолептич. испытаний для сравнения результатов, полученных в обоих случаях. Приведено описание техники проведения опытов, даны таблицы результатов статистич. обработки данных опытов.

С. Светов  
10286. Назначение испытываемых материалов в качестве «парного» и «дополнительного» образцов при испытании на различие вкуса. Митчелл (The effect of assignment of testing materials to the paired and odd position in the duo-trio taste difference test. Mitchell John W.), Food Technol., 1956, 10, № 4, 169—171 (нем.)

Изложены результаты органолептич. испытания вкуса пищевых продуктов с применением «парного» и «дополнительного» образцов. Указано назначение этих образцов, дано описание методики проведения опытов. Приведены таблицы полученных результатов и их статистич. обработка.

С. Светов  
10287. Математические основы точности аналитических определений. Добжицкий (Matematyczne podstawy precyzji oznaczeń analitycznych. Dobrzyski Jan), Przem. spożywczy, 1956, 10, № 7, 265—269 (польск.; рез. русс., нем.)

На примерах аналитич. определений в различных отраслях пищевой пром-сти рассмотрены основные понятия и ур-ния теории ошибок. Обсуждены вопросы, касающиеся точности аналитич. определений, как: оценка новых аналитич. методов; компенсация неоднородности материала путем увеличения навески; влияние кол-ва определений на точность средней.

А. Прогорович  
10288. Проверка загрязнения пищевых продуктов посторонними веществами и микроорганизмами. Уокер (The control of foreign materials. Walker Niles H.), Mod. Sanit., 1956, 8, № 6, 21—22 (англ.)

Рассматривается вопрос о необходимости контроля на предприятиях пищевой пром-сти. А. Емельянов  
10289. Дополнительная библиография о методах определения посторонних примесей в пищевых продуктах (1946—1954). Гаррис (Additional bibliography of methods for the examination of foods for filth (1946—1954). Harris Kenton L.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1955, 38, № 4, 1016—1019 (англ.)

10290. Определение бензойной и салициловой кислот в пищевых продуктах. Энглис, Бернетт, Шрейбер, Майлс (Determination of benzoic and salicylic acids in food products. Englis Duane T., Burnett Bruce B., Schreiber Robert A., Miles James W.), J. Agric. and Food Chem., 1955, 3, № 11, 964—969 (англ.)

Разработан спектрофотометрич. метод определения бензойной и салициловой к-т в виде Na-солей в пище-



вых продуктах (кетчуп, фруктовые концентраты, джемы, маргарин и др.). Для определения содержания бензоата к 50 г кетчупа добавляют 10 г соли, смесь нейтрализуют до щел. р-ции 10%-ным р-ром NaOH, переносят в колбу на 1 л и доводят до метки насыщ. р-ром соли. Через 1 час отфильтровывают 100 мл, фильтрат нейтрализуют HCl (3:1), добавляют еще 5 мл HCl. Р-р обрабатывают в делительной воронке четырьмя порциями эфира (35, 25, 20 и 10 мл) при отстаивании в течение 5 мин. Эфирные вытяжки соединяют в колбе на 100 мл и доводят до метки эфиром, использованным для обмывания воронки. 10 мл этого р-ра разбавляют эфиром до 100 мл и измеряют светопоглощение разб. р-ра при 227 мμ. Содержание бензоата определяют по стандартной кривой и ф-ле:  $[(100 \times \text{мг}) / 50 000] \times 100 = \% \text{ в исследуемой пробе}$ . Бензоат можно перевести в водн. р-р, обрабатывая эфирную вытяжку 0,01% р-ром NaOH. Определение бензоата в апельсиновом концентрате производят таким же образом. Для определения бензоата в маргарине 10 г последнего обрабатывают последовательно 5 порциями по 40 мл 0,01%-ного NaOH. К вытяжкам в колбе на 250 мл добавляют ~ 5 мл геля Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для осветления и доводят до метки р-ром NaOH. После фильтрования 25 мл вытяжки разбавляют до 100 мл дистилл. водой. Измеряют светопоглощение при 224 мμ. Описан ход анализа смеси бензойной и салициловой кислот.

Г. Новоселова

**10291. Определение танинов и родственных им полифенолов в пищевых продуктах.** Смит, Джоллин, Лактон (Determination of tannins and related polyphenols in foods. Comparison of Loewenthal and Pro methods. Smit Christian J. B., Joslyn Maynard A., Lukton Aaron), *Analyt. Chem.*, 1955, 27, № 7, 1159—1162 (англ.)

Произведено сравнение метода перманганатометрич. титрования с индикатором индигокармином (по Левенталю) и колориметрич. метода (по Про), основанного на восстановлении фосформолибденвольфрамата. Методы применялись к чистым полифенолам, торговым препаратам танинов и к частично очищ. танинам фруктов. В процессе титрования определяли спектр поглощения и окислительно-восстановительный потенциал. Для колориметрич. метода был использован фотоэлектрич. колориметр. Калибровочная кривая составлена по чистой дубильной к-те. Объемный метод дал повышенные результаты для пирокатехина, гидрохинона, пирогаллола, хлорогеновой к-ты и пониженные — для фенола, резорцина, катехина и кверцетина. С торговыми препаратами танинна из квебрахового дерева и виноградных косточек объемный метод дал пониженные результаты. Лучшее совпадение результатов для обоих методов получилось при анализе танинов из разных фруктов, что объясняется наличием в них смеси различных полифенольных соединений, с различным отношением к этим двум методам. Результаты изучения спектра поглощения в процессе титрования предполагают возможную разработку колориметрич. метода определения конца титрования. Результаты измерений окислительно-восстановительного потенциала показывают, что вследствие отсутствия заметного изменения его в конечной точке титрования, потенциометрич. определение этой точки невыполнимо.

А. Кононов

**10292. Водорастворимый фильтрующий материал для определения микроорганизмов в воздухе.** Фюссер (Wasserlösliches Filtermaterial für Keimbestimmung in Luft. Füsser Hans.), *Brauwissenschaft*, 1956, № 5, 124—125 (нем.; рез. англ.)

Рекомендуется применять водорастворимую вату из альгината натрия.

А. Емельянов

**10293. О значении чистоты на предприятиях пищевой промышленности для здравоохранения населения.** Казали (Le nettoyage (déterseion et désinfection), facteur de salubrité dans les industries alimentaires. Casalis Jacques), *Inds aliment. et agric.*, 1956, 73, № 5, 327—335 (франц.)

Рассмотрены вопросы мойки и дезинфекции предприятий, в частности молочной пром-сти.

А. Емельянов

**10294. О специальной литературе по пищевой промышленности.** Покорный (O odborné literatúře potravinářského průmyslu. Pokorný Jiří), *Průmysl. potravin*, 1956, 7, № 3, 100—104 (чеш.; рез. русс., англ., нем.)

Критическое обсуждение основных вопросов издания технич. литературы, в частности по пищевой пром-сти. Указаны книги по пищевой пром-сти, изданные до настоящего времени, приведены план издания на 1956 г. и перспективный план на 1957—1960 гг.

В. Гурин

**10295. О роли инженера в пищевой промышленности.** Стивенс (The food engineer and food industry profits. Stevens Raymond), *Food Technol.*, 1955, 9, № 8, 415—417 (англ.)

О необходимости увеличения использования в пищевой пром-сти США квалифицированных инженерных кадров для усовершенствования методов произ-ва на основе новейших достижений науки и техники, повышения качества и снижения стоимости продуктов.

Г. Новоселова

**10296. Сортировка зерна метанием. Части I и II.** Различия физических свойств и состава фракций пшеницы. Милнер, Фаррелл, Кац (The separation of grain by projection. I, II. Systematic differences in physical properties and composition of wheat fraction. Milner Max, Farrell E. P., Katz Robert), *Cereal Chem.*, 1954, 31, № 4, 316—325; 326—332 (англ.)

I. Описано устройство метательного снаряда «спектрометра» для сортировки пшеницы по весу и результаты его испытания. Поток пшеницы, высыпаемый двумя лентами, движущимися со скоростью 700 см/сек, распределяется в зависимости от веса зерен на различных расстояниях в приемных воронках и таким образом пшеница сортируется на 16 фракций. Исследована возможность отсортировки зерна, пораженного вредителями, от здорового зерна параллельно с радиографич. анализом. II. Приводятся данные определения природы, веса 500 зерен, содержания белковых в-в и золы, а также измерения твердости 15 образцов твердой красной озимой пшеницы по отдельным фракциям после пропуска через «спектрометр».

А. Емельянов

**10297. Удвоение полуготовой заготовки при изготовлении хлеба.** Штефан (Verdoppelung des Vollsaurenteiles bei halber Sauerteigreife. Stephan H.), *Brot und Gebäck*, 1956, 10, № 7, 143 (нем.)

При удвоении кол-ва кислого теста (вместо 40% муки — 80%), но сброженного до полуготовности, ржаной и ржано-пшеничный хлеб получается более кислым на вкус и менее ароматичным, чем обычный. Это изменение при изготовлении теста почти не влияет на вкус пшенично-ржаного хлеба. Выхода теста и хлеба несколько снижаются. По другим показателям качество хлеба не изменяется.

А. Емельянов

**10298. Развитие ненормальной окраски хлебного мякиша.** Роч (Untersuchungen über die Entstehung von Verfärbungen der Brotkrume. Rotsch A.), *Brot und Gebäck*, 1956, 10, № 7, 145 (нем.)

Описан случай своеобразной коричнево-красной окраски сердцевины хлеба, причиной которой после подробного исследования оказалось присутствие лецитина в этой части мякиша, который, по-видимому, был

добавлен в тесто в виде препарата сырого лецитина, так как применение лецитинсодержащих пекарных вспомогательных средств не влечет за собой появления такой окраски.

**А. Емельянов**  
10299. Зависимость качества хлеба от времени и температуры выпечки. Штефан (Die Brotqualität in Abhängigkeit von Backzeit und Backtemperatur. Stephan H.), Brot und Gebäck, 1956, 10, № 7, 143—145

Приводятся результаты опытных выпечек ржанопшеничного (70 : 30), пшенично-ржаного (30 : 70) и ржаного хлеба из обойной муки. В первых двух случаях т-ра печи в начале выпечки 240°, в конце 215, 200 и 185°. В последнем случае соответственно: 240—210°; 210—185°; 185—160°. Время выпечки для 1-го варианта 35—65 мин., для 2-го 30—60 мин., для 3-го 1,5—4,5 час. Вес хлебов во всех вариантах — 1,5 кг. Лучшие результаты по качеству хлеба получены: 1) для ржано-пшеничного хлеба при выпечке при 240—215° в течение 47 мин. или при 240—220° за 55 мин., или при 240—185° за 62 мин.; 2) для пшеничного хлеба соответственно: при 240—215° за 44 мин.; при 240—220° за 49 мин.; при 240—185° за 56 мин.; 3) для ржаного хлеба из обойной муки рекомендуется выпечка при низкой т-ре, но более длительное время.

**А. Емельянов**  
10300. Влияние жесткости воды на качество кислого хлеба. Вельхес (Das Wasser und die Brotqualität bei Sauerteigbrot. Welches F.), Brot und Gebäck, 1956, 10, № 9, 192—193 (нем.)

Опытами выпечки пшеничного хлеба из кислого теста, приготовленного трехфазным способом с применением при замешивании жесткой (ЖВ), полужесткой (ПВ) и мягкой (МВ) воды, установлено, что созревание конечной закваски на ЖВ и ПВ продолжалось 120 мин., а на МВ 105 мин., газообразование проходило лучше с МВ, но газодерживающая способность теста была хуже, чем при применении ЖВ и ПВ. В готовом тесте различий не найдено. Расстойка сформованного теста продолжалась 50 мин. при ЖВ и ПВ и 44 мин. при МВ. В выпеченном хлебе установлены различия в пористости мякиши, последняя мельче и равномернее при применении ЖВ и ПВ. Вкус и аромат хлеба оказался лучшим при изготовлении теста на ЖВ.

**А. Емельянов**  
10301. Применение обезжиренного молока в хлебопечении. Штефан (Buttermilch zur Brotherstellung. Stephan H.), Brot und Gebäck, 1956, 10, № 7, 155 (нем.)  
См. РЖХим, 1956, 73528.

**А. Е.**  
10302. Влияние поваренной соли на хлебопекарные дрожжи. Шульц (Der Einfluss von Kochsalz auf die Bäckerhefe. Schulz A.), Brot und Gebäck, 1956, 10, № 7, 151—152 (нем.)

Приведены результаты определения кол-ва воды, выделяемой дрожжевыми клетками при растирании прессованных дрожжей с солью. Изучено влияние конц-ии соли и времени хранения на кол-во жизнеспособных клеток и на газообразующую способность дрожжей. См. РЖХим, 1956, 67068.

**А. Емельянов**  
10303. Определение арахисовой муки в смеси, применяемой для обогащения хлеба. Лау, Берген (The estimation of peanut meal in a premix for bread enrichment. Louw D. F., Bergen W. E. L., van A.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, 32, № 12, 712—714 (англ.)

В Южной Африке, ввиду дефицита полноценных белков, при произ-ве хлеба к муке добавляют смесь, состоящую из сухого обезжиренного молока, обезжиренной арахисовой муки и  $\text{CaCO}_3$ . Для определения содержания в этой смеси арахисовой муки извлекают пигменты оболочки арахиса, обработав смесь разб.

спиртом, очищают их осаждением Pb-солями и получают красное окрашивание в смеси спирта и HCl. Это окрашенное в-во имеет максимум поглощения при 545 мμ, а экстинкция прямо пропорциональна содержанию арахисовой муки в диапазоне 0—70%. Отклонения от линейной зависимости проявляются при более высоком содержании. Подробно описан ход анализа.

**Г. Новоселова**  
10304. Оборудование уменьшенных размеров для опытных выпечек хлеба. Шогрен, Шелленбергер (The design, construction, and use of micro baking equipment. Shogren Merle D., Shellenberger J. A.), Cereal Chem., 1954, 31, № 6, 475—482 (англ.)

Приводятся фотографии, схемы и описание оборудования для пробных выпечек хлеба, состоящего из миниатюрной мельницы, тестомесилки, броидильной камеры, прокатной и формующей машины, печи, форм, а также фаринографа и прибора для измерения объема хлеба. Применение подобного оборудования позволяет вести испытание пшеницы при наличии 100 г каждого образца, а тесто замешивать из 8 г муки, что сокращает время и расходы на выращивание новых сортов пшеницы.

**Л. Токарев**  
10305. Испытание различных способов упаковок нарезанного хлеба. Шульц (Untersuchungen über die Schnittbrotverpackung. Schulz A.), Brot und Gebäck, 1956, 10, № 7, 145—146 (нем.)

Определялись потери в весе ломтей ржаного хлеба (из обойной муки) после 4-недельного хранения при 30° в различной упаковке (вискозная пленка различных марок, вощеная бумага, алюминиевая фольга, полиэтиленовая пленка). Лучшие результаты получены при упаковке во влагоустойчивую вискозную пленку (потери в весе 0,2%; хлеб сохранил свежесть), худшие (19%) — при упаковке в один слой простой вискозной пленки.

**А. Емельянов**  
10306. Потери при выпечке различных видов печенья сухарей, бараночных изделий и пряников. Нибиш (Backverluste bei Feingebäcken. Niebisch), Brot und Gebäck, 1956, 10, № 9, 185—186 (нем.)

10307. Кондитерские изделия из риса. Касахара (菓子パン類に道を拓く餅の應用作品 笠原平治), (製菓製パン) Сэйка сэйпан, Baking and Confection, 1956, 22, № 6, 64—63 (япон.)

Описан процесс произ-ва изделий типа пирожных и сладких булочек. Приведены рецептуры.

**Г. Н.**  
10308. Нечерствующие хлебные изделия. — (日持のよい焼物), (製菓製パン) Сэйка сэйпан, Baking and Confection, 1956, 22, № 4, 70—72 (япон.)

Описан процесс произ-ва изделий типа сухого пирожного.

**Г. Н.**  
10309. Влияние муки на качество кондитерских изделий. Торбадьи-Новак (A lisztnyersanyag szerepe az édesipari lisztésáruk minőségének alakulásában. Torbágyi-Novák László), Elelm. ípar, 1954, 8, № 9, 270—275 (венг.)

Обзор. Библ. 12 назв.

**Г. Ю.**  
10310. Новые виды молочных продуктов для хлебопекарной и кондитерской промышленности. Куметат, Биби (New milk products for the baking industry. Kumetát K., Beeby R.), Australas. Baker and Millers' J., 1956, 59, № 1, 7—8, 11 (англ.)

Рассматривается возможность замены яичного белка при произ-ве печенья, тортов, пирожного и конфет специально обработанным молочным порошком. Обезжиренное молоко, после сгущения, несколько дней выдерживают при низкой т-ре с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , а затем сушат при распылении. Такой порошок пригоден для произ-ва изделий типа меренг, но не для изделий с высоким содержанием сахара или мучных. Молоко, обработанное перед сушкой, гексаметафосфатом натрия или три-

натрийфосфатом, пригоден для использования в качестве пенообразователя при производстве мучных изделий. Приведены рецептуры изделий. Г. Титов

10311. Улучшение качества какао-бобов и методы исследования их вкуса. Тауберт, Бейкер (Beitrag zur Kakaogeschmacksforschung und Kakaoveredelung. Taubert A., Bäcker A.), Dtsch. Obst-und Gemüse-Lucker-und Süßwarenzeit-schrift, 1953, 5, № 9, 242—246 (нем.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 49233. Г. Н.

10312. Жировые глазури. Шоколадные глазури. Харкин (Fat coating. Chocolate coatings. Harkin Wm.), Australas. Baker and Millers' J., 1956, 59, № 2, 75—77, № 3, 81—84; № 4, 75, 77—78 (англ.)

Приводятся рецептуры глазурей: из белого жира, шоколадные, карамельные, с какао, из маршмеллоу с добавкой солода, кленового сиропа и др. В состав жировых глазурей входит в качестве разжижителя лецитин, а для улучшения вкуса добавляется поваренная соль. Приведены способы их приготовления с использованием имеющегося оборудования.

В. Данилевская

10313. Кондитерские изделия и гигиена. Ямада (菓子(パン)と衛生. 山田幸孝), 製菓製パン・ Сайка сайпан, Baking and Confection, 1956, 22, № 6, 74—75 (япон.)

10314. Применение прокладок из пленок в ящиках для продления срока хранения груш и яблок. Герхардт (Use of film box liners to extend storage life of pears and apples. Gerhardt Fisk), Circ. U. S. Dept. Agric., 1955, № 965, 28 (англ.)

10315. Опыты по газовому хранению персиков. Антониани, Мончини, Серини (Conservazione sperimentale in atmosfera controllata di pesche «Hales». Antoniani Claudio, Monzini Andrea, Serini Giuseppe), Ann. sperim. agrar., 1956, 10, № 3, 899—904 (итал.; рез. англ.)

Приведены результаты опытов по хранению персиков в атмосфере, содержащей 5% CO<sub>2</sub>. А. П.

10316. Холодильное хранение и экспорт новозеландских груш Williams Bon Chretien. I. Влияние характера почвы, срока сбора и продолжительности времени от уборки до помещения в холодильник. II. Дозревание после холодильного хранения. Падфилд (The cool storage and export of New Zealand grown Williams' Bon Chretien pears. I. The effect of keeping quality of soil type, picking date, and delay between harvest and cool storage. II. Ripening after cool storage. Padfield C. A. S.), N. Z. J. Sci. and Technol. A., 1955, 37, № 3, 229—237; 238—240 (англ.)

I. Груши Williams Bon Chretien доставлены из Новой Зеландии в Англию после 50-дневного транспортирования при —1 — 0° в твердом, зеленом состоянии. Быстрое помещение груш после сбора в холодильник обязательно. Спелые груши в условиях холодильника быстро коричнеют. II. При последующем хранении груш в условиях различных т-р установлено, что груши этого сорта удовлетворительно дозревают в течение 7 дней при 10—13°, в течение того же времени при 4—8° дозревания не происходило, а при 16—18° груши перезревали. Г. Новоселова

10317. О замораживании бататов. Хувер, Стаут (Studies relating to the freezing of sweet potatoes. Hoover Maurice W., Stout G. L.), Food Technol., 1956, 10, № 6, 250—253 (англ.)

Изучалось влияние 5 способов варки 6 сортов батата (*Ipomoea batatas*), подвергнувшегося затем замораживанию, очищенным и в кожуре, на качество готового продукта. Испытывали способы варки: сухим нагревом при 176,7°; паром под давл. 0,703 кг/см<sup>2</sup> в течение 10 мин. с последующим сухим нагревом при 176,7°;

паром под атмосферным давлением в течение 15—30 мин., в зависимости от размера клубней, с последующим сухим нагревом при 176,7°; паром под давл. 0,703 кг/см<sup>2</sup>; паром под атмосферным давлением. Определено влияние обработки на потерю веса батата и его твердость. Последняя устанавливалась нагрузкой, раздавливающей вырезанный из середины клубней цилиндрик диам. 31,8 мм и высотой 38,1 мм. Замороженный картофель выдерживали 2 недели при —17,8°. Образцы для органолептич. оценки перед замораживанием были сварены до твердости 2,72 кг. Оттаивание их производили в печи при 176,7° в течение 30—35 мин. В замороженном батате часто наблюдали изменение цвета, если варку прекращали до достижения твердости 5,44 кг. Высшую оценку получил батат, замороженный очищенным, сваренный паром под атмосферным давлением с последующим сухим нагревом при 176,7°. Следующим по качеству был признан батат, сваренный паром под атмосферным давлением. Варка очищ. картофеля паром под давлением сопровождалась появлением продольных трещин на поверхности клубней. Сухой нагрев вызывал карамелизацию сахаров, но примененный к батату в кожуре, дал продукт прекрасного вкуса. Из 6 сортов, подвергнутых перед замораживанием сухому нагреву, лучшими оказались сорта *Eastern* и *Georgia Red*. Потеря в весе батата, сваренного до твердости 5,44 кг сухим нагревом и паром с последующим сухим нагревом, составляла соответственно 15 и 10,5%. Уменьшение твердости при тепловой обработке зависит от размера клубней и способа обработки и достигает при замораживании и оттаивании 35%.

А. Кононов

10318. Обезвоживание бататов. Свойства полифенолаз, вызывающих изменение их цвета в процессе переработки. Артур, Мак-Лемор (Sweet potato dehydration. Properties of polyphenolases causing discoloration of sweet potatoes during processing. Arthur Jett C., Jr, McLeMORE T. A.), J. Agric. and Food Chem., 1956, 4, № 6, 553—555 (англ.)

Изучался механизм ферментативного изменения цвета батата при переработке при механич. повреждении клубней или при нагревании. Очищ. батат сорта Unit Puerto Rico экстрагировали при 0° р-ром 0,05 М барбитурового кислого натрия. В процессе многократной очистки с применением центрифугирования было получено 3 экстракта, которые испытывались на присутствие оксидаз в респиromетре по объему поглощенного кислорода забуференными субстратами, содержащими в качестве электрон-донора гидрохинон, аскорбиновую к-ту или пирокатехин, и в качестве посредника окисления электрон-донора—пирокатехин, хлорогеновую к-ту и пирокхром-С. Установлено, что экстракты обладают монофенолазной, пирокатехиназной и пирокхром-С-оксидазной активностью. Наличие двух последних активностей установлено в экстрактах высшей очистки. Применение фенилтиомочевину и KCN, тормозящих практически полностью пирокатехиназную активность, было доказано присутствием в этих экстрактах двух оксидаз. Предложена следующая схема механизма изменения цвета батата. Хлорогеновая к-та окисляется ферментами до о-хинона, который химически восстанавливается аскорбиновой к-той, что дает вновь галогеновую и дегидроаскорбиновую к-ту. Когда равновесие нарушается или активированием моно- и полифенолаз, или уменьшением кол-ва восстановленной аскорбиновой к-ты при хранении свежего батата или при его переработке, о-хинон хлорогеновой к-ты не восстанавливается, а полимеризуется, образуя окрашенные продукты.

А. Кононов

10319. Производство томатной пасты. Коно

(トマトペーストの製造とその問題点. 幸野憲二), 農業



及園藝. Nori obei angai, Agric. and Hort., 1956, 31, № 5, 710—712 (япон.)

Описаны виды продуктов, вырабатываемых из томатов, способ и технология произ-ва томатной пасты. Рассмотрены факторы, влияющие на качество пасты, и организация хим. и микробиологич. контроля.

Г. Новоселова  
10320. О содержании марганца в малиновом и других ягодных соках. Флейшандерль (Über den Mangangehalt von Himbeersäften und anderen Beersäften. Fleischanderl Julius), Industr. Obst- und Gemüseverwert., 1956, 41, № 16, 338—339 (нем.)

Приведены результаты определения Mn в золе большого кол-ва образцов малинового сока и сиропа, соков из ежевики и черешни при помощи колориметрич. метода, основанного на окислении Mn до перманганата. Для устранения ионов, мешающих определению, последние осаждали предварительно р-ром  $\text{AgNO}_3$ , отфильтровывали осадок, выпаривали прозрачный фильтрат, добавляли  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для удаления остатков  $\text{HNO}_3$  и выпаривали избыток  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Остаток от выпаривания обрабатывали ~ 1%-ным персульфатом аммония. Розовый р-р переносили в 100-мл колбу, где осадок многократно наставляли с р-ром последнего и доводили до метки. Прозрачный р-р колориметрировали. Найдено содержание Mn (в мг в 100 см<sup>3</sup> сока) в малиновом соке 0,8—1,8; в малиновом сиропе 0,2—0,8; в ежевичном соке 1,6—1,8; в черешневом соке 0,4. Признано возможным по содержанию Mn устанавливать фальсификацию малинового сока и сиропа (разбавление водой). Кол-во Mn (в мг в 100 см<sup>3</sup>) должно быть в малиновом соке в пределах 1,6—1,8, а в сиропе 0,6—0,8. Меньшее содержание Mn свидетельствует о разбавлении водой.

А. Емельянов  
10321. Значение низких температур для сохранения витаминов в замороженных пищевых продуктах. Дэвис (Below zero temperatures important for vitamin retention in frozen foods. Davis Leon G.), Food in Canada, 1956, 16, № 4, 24 (англ.)

Проводились исследования хранения овощей (шпинат, горох, цветная капуста, 3 вида фасоли — восковая, зеленая и лимба, спаржа и спаржевая капуста) при —12—18 и —29°. Для объективной оценки сохранности определялось изменение содержания аскорбиновой к-ты (I). Наблюдения показали, что при —12° уже через 4 месяца овощи теряют от 20 до 65% первоначального содержания I. Через 8 месяцев эта потеря составляет 28—90%, а через 12 месяцев —53—95% (в среднем >80%). Понижение т-ры хранения до —18° в значительной степени ослабляет потерю содержания I (соответственно через 4 месяца от 0 до 20%, через 8 месяцев — от 5 до 50% и через 1 год от 10 до 55%). Резкое улучшение дает хранение при —29°. По истечении 12 месяцев хранения в исследованных овощах сохранялось от 80 до 100% первоначального содержания I. Очевидно, что при —12° нецелесообразно даже краткосрочное хранение овощей. Выбор —18 или —29° зависит от требуемой длительности хранения. Можно считать, что при —29° и ниже возможно хорошо сохранить качество овощей исследованных видов свыше 1 года.

Г. Дезент  
10322. Предотвращение побурения замороженной вишни при хранении. Согнефест, Уиллетт (Rapid handling and absence of air found to avert cherry discoloration. Sognefest P., Willett N. J.), Frosted Food Field, 1956, 22, № 3, 31—33 (англ.)

Для предотвращения потемнения и ухудшения вкуса замороженной вишни изучались: способ введения сахара (в сухом виде и в виде сиропа), способ укупорки банок (при атмосферном давлении и под вакуумом),

введение аскорбиновой к-ты, быстрота замораживания и др. Упаковка производилась в банки № 2 и 10 с герметич. укупоркой. Банки хранились при —18°. Проверка результатов хранения и состояния ягод проводилась через 1, 3, 6 и 12 месяцев. Опыты показали, что с повышением вакуума качество продуктов улучшается. При вакууме в 685 мм рт. ст. вишня по истечении 1 года хранения получила отличную или хорошую оценку (очень слабое побурение или полное отсутствие его). Введение сахара в виде сиропа дает лучшие результаты, чем в сухом виде. Влияние аскорбиновой к-ты, как антиоксиданта (330 мг/кг), оказывается весьма заметным на ягодах позднего сбора. Способствуют побурению: длительная промывка (до обработки), контакт с железом и, в меньшей степени с медью и содержащими медь металлами. Удаление косточек заметно усиливает окислительный процесс; необходимо после удаления сразу пускать вишню в обработку. Г. Дезент

10323. IV. Международный конгресс по производству фруктовых соков. Штутгарт, 28 мая — 2 июня 1956 г. — (IV. Internationaler Fruchtsaftkongress in Stuttgart, vom 28. Mai bis 2. Juni 1956.), Schweiz. Brauer-Rundschau, 1956, 67, № 7, 112—116 (нем.)

10324. Концентрирование фруктовых соков. Штерич (Koncentrovanje voćnih sokova. Šterić Petar), Kemija u industriji, 1955, 4, № 6, 110—115 (серб.; рез. нем., англ.); Tehnika, 1956, 11, № 1, 121—126 (серб.; рез. нем.)

Обзорная статья о современных методах произ-ва фруктовых соков. Описаны машины и установки, применяемые при переработке плодов, наиболее интересные для югославской плодоовощной промышленности.

Т. Чегнова  
10325. Изучение вопросов использования яблоч. XIV. Деаэтерификация пектина понообменными смолами. Сато, Асо (リンゴの利用に関する研究. 第14報. イオン交換樹脂によるペクチンの Deesterification 佐藤昭雄, 麻生清), 醸酵工学雑誌, Хакко когаку даасси, J. Ferment. Technol., 1955, 33, № 8, 362—363 (япон.; рез. англ.)

Пектин, полученный из яблочных выжимок, подвергали действию понообменных смол. Катионообменные смолы Amberlite IR-120 и Nalcite HCR показали за 10 час. соответственно 7,8% деаэтерификации при 85° и 6,1% при 70°. Анионообменные смолы Amberlite IRA-410 и Nalcite SAR не проявили каталитич. действия на деаэтерификацию пектина при 30° за 10 час. Применение понообменных смол в произ-ве низкометоксилированного пектина мало перспективно. Часть XIII см. РЖХим, 1956, 6617.

Г. Новоселова  
10326. Молочная промышленность. Марсден (The dairy industry. Marsden A. W.), Food Manufacture, 1956, 31, № 4, 148—151 (англ.)

Важнейшими достижениями молочной промышленности считают: повышение качества молока и молочных продуктов за счет сбора молока автомолдистерными большой емк. (5,67 м и 7,65 м), автоматизацию контроля технологич. процессов, полностью автоматизированные линии произ-ва бутылочного молока, применение сухого обезжиренного молока в хлебопечении, изготовление порошков растворимого сухого молока, механизацию посоли и охлаждения сырной массы и др. Г. Титов

10327. Важнейшие гигиенические мероприятия в области снабжения молоком, их значение и научные основы. Зелеман, Вегенер, Бёргер, Обигер, Бушкиль (Dringend notwendige hygienische Maßnahmen auf dem Gebiete der Trinkmilchversorgung, ihre Vorteile und wissenschaftlichen Grundlagen. Seelemann M., Wegener K. H., Bürger K., Obiger G., Buschkiel H.), Kieler milchwirtsch. Forschungsber., 1955, 7, № 6, 679—703 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор. Библ. 36 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 38096. Г. Т.

**10328.** Стабилизирующее влияние молока на витамин С. Гаžo, Гинтер (Stabilizační účinek mléka na vitamín C. Gažo Mikuláš, Ginter Emil), Průmysl. potravin, 1956, 7, № 6, 269—271 (словац.; рез. русс., англ., нем.)

Изучалось влияние различных кол-в молока и сыворотки на стабильность р-ра l-аскорбиновой к-ты в дистилл. и питьевой воде при приготовлении пищи. Установлено, что при добавлении 10—20% молока или сыворотки значительно снижаются потери аскорбиновой к-ты. Действие молока как стабилизатора доказано на многих видах соусов с большим содержанием витамина С. Разработаны основные принципы применения молока как стабилизатора витамина С в технологии приготовления пищи.

**10329.** Структурные элементы молока и некоторых молочных продуктов в поле зрения электронного микроскопа. Сурков В., Баркан С., Репина Л., Молоч. пром-сть, 1955, № 4, 30—31

Под электронным микроскопом при увеличении 5—7 тыс. раз исследовано 15 образцов молока, сливок и обезжиренного молока и 5 образцов сыра. Размеры жировых шариков составляли 0,1—15  $\mu$ , причем наиболее мелкие из них в большей степени приближались к шарообразной форме. Наблюдаемые частицы белка имели шарообразную форму размером до 0,1  $\mu$  и расположены как единично, так и в виде скоплений. В молоке повышенной кислотности частицы белка слипались в гроздевидные образования. В зрелом сыре обнаруживалась характерная зернистая структура; срезы молодого сыра не имели зернистых образований. Описана методика приготовления препаратов и приложено 24 микрофотографии.

**10330.** Содержание тиамин и рибофлавина в сыром и кипяченном молоке. Кнаут (Zawartość tiaminy i ryboflawiny w mleku surowym i gotowanym. Knaut Tadeusz), Roczn. nauk rolniczych, 1955, B70, № 2, 197—205 (польск.; рез. русс., англ.)

В сыром молоке содержится 0,038—0,045 мг % тиамин (в среднем 0,0417 мг %) и 0,169—0,206 мг % (в среднем 0,192 мг %) свободного рибофлавина. В кипяченном молоке их содержание в среднем соответственно составляет 0,0386 и 0,187 мг %. При кипячении молока разрушается 7,43% тиамин и 2,6% рибофлавина.

**10331.** Аномальная точка заморозания молока. Хаулбрук (Abnormal freezing-point of milk. Haulbrook A.), Chemistry and Industry, 1955, № 42, 1349—1350 (англ.)

На основании анализов установлена т-ра заморозания молока не более  $-0,530^{\circ}$ . После четырех случаев регистрации молока с т-рой заморозания  $-0,530^{\circ}$  в Стаффордшире исследовались образцы молока утренних и вечерних удоев от 12 коров. Из 10 образцов, представивших 331 л молока вечерних удоев, только в 2 образцах т-ра заморозания молока была  $-0,533^{\circ}$  и  $-0,535^{\circ}$ , а в остальных образцах она колебалась в пределах от  $-0,523^{\circ}$  до  $-0,529^{\circ}$ . Для 7 образцов, представивших 250 л молока утренних удоев, т-ра заморозания колебалась от  $-0,540^{\circ}$  до  $-0,562^{\circ}$ . Таким образом, утреннее молоко имело более низкую т-ру заморозания, чем вечернее. Возможно, что неравномерное поение коров имело влияние на изменение т-ры заморозания молока.

**10332.** Содержание брома в молоке. Гюфруа (Présence habituelle de brome dans le lait. Gouffroy F.), An. falsific. et fraudes, 1954, 47, № 551-552, 423—426 (франц.)

Исследовано содержание Br в молоке из разных районов Франции. В цельном и снятом молоке найдено от

5 до 25  $\gamma$  Br в 100 мл, причем большее кол-во Br — в молоке из приморских районов. Сгущенное молоко из приморских районов содержало 70—80  $\gamma$  Br в 100г, а из внутренних районов — 45—50  $\gamma$ . Повышенное содержание Br в молоке объясняют применением корма, содержащего морскую соль или консервированного в-ва, содержащими Br.

**10333.** Обработка молока кислородом. III. Бактерицидное действие сжатого кислорода и двуокиси углерода на молоко. Люк (Zur Sauerstoffbehandlung der Milch. III. Bakterizide Wirkung von komprimiertem Sauerstoff und Kohlendioxyd. Lück Hans), Milchwissenschaft, 1954, 9, № 4, 115—118 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследовано влияние т-ры на содержание бактерий в молоке при обработке  $O_2$  и  $CO_2$  (8 атм). При 40—45° число бактерий уменьшалось. Гибель микробов обусловлена разрывом клеток. Комбинированная обработка молока сжатым  $O_2$  и нагреванием в бутылках позволяет получить стойкое молоко, хорошо сохраняющееся >2 месяцев при 12°. Бактерицидное действие  $CO_2$  несколько выше, чем  $O_2$ . Библ. 20 назв. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 53032.

**10334.** Вакуум-пастеризация. Смит, Миттен (The vac-heat process. Smith James T., Mitten H. L.), Milk Dealer, 1955, 45, № 2, 45, 92, 94, 96; Milk Prod. J., 1955, 46, № 12, 16—17, 32 (англ.)

Схема технологич. процесса и описание работы упрощенной вакуум-пастеризационной установки, предназначенной одновременно и для очистки молока от привкусов и запахов преимущественно кормового происхождения. Установка сконструирована из пластичного пастеризатора, соединенного с камерами расплавления и выпаривания, регулирующих и предохранительных устройств, вакуум-васоса и др.

**10335.** Обработка молочных продуктов под вакуумом. Кайзер (Processing dairy products under vacuum. Kyser Fred W.), South. Dairy Prod. J., 1956, 59, № 1, 64—65, 69 (англ.)

Рассматриваются преимущества вакуум-обработки молока, сливок и пахты с точки зрения вкусовых качеств и бактериальной обсемененности молока и молочных продуктов.

**10336.** Об эффективности пастеризации молока в хозяйствах, неблагополучных в отношении бруцеллеза и туберкулеза. Артюх И. А., Осташевский А. Г., Гурова Е. Н., Вопр. питания, 1956, № 2, 38—44

Изучена устойчивость возбудителей бруцеллеза и туберкулеза в молоке при различных т-рах пастеризации. В хозяйствах, неблагополучных по бруцеллезу, необходимо пастеризовать молоко при 70° в течение 30 мин., в хозяйствах, неблагополучных по туберкулезу — при 85° в течение 30 мин. Пастеризация при 70° в течение 30 мин. и кратковременная при 90° не обезвреживают полностью микробов туберкулеза.

**10337.** Сравнительное изучение стойкости молока, подвергшегося кратковременной и высокотемпературной пастеризации. Фучник (Vergleichende Haltbarkeitsuntersuchungen an kurzzeit-bzw. hoher hitzter Milch. Futschik Johann), Milchwiss. Ber., 1955, 5, № 4, 289—317 (нем.)

Изучалась стойкость молока, подвергшегося как кратковременной (71, 74, 77°), так и высокотемпературной (82, 85, 88°) пастеризации. При высоком содержании бактерий в молоке стойкость его в обоих случаях практически одинакова. В случае повышения качества сырого молока следует предпочитать кратковременную пастеризацию.

**10338.** Влияние пастеризации на питательность молока. Ланг (Einfluß der Pasteurisierung auf den

Nährwert der Milch. Lang Konrad), Milk- und Käser.-Ztg., 1956, 7, № 20, 645—646 (нем.)

Рассматривается влияние пастеризации на белковые в-ва, витамины, органолепич. свойства и питательность молока.

Е. Жданова

10339. Графическое изображение количественных изменений, происходящих в обезжиренном молоке при нагревании до 77—149°. Харленд, Коултер, Таунли, Дженнесс (A quantitative evaluation of changes occurring during heat treatment of skim milk at temperatures ranging from 170° to 300° F. Harland H. A., Coulter S. T., Townley V. H., Jenness R.), J. Dairy Sci., 1955, 38, № 11, 1199—1207 (англ.)

При помощи спец. лабор. установки для нагревания, выдержки и охлаждения молока уточнено действие т-ры 77—149° на белки сыворотки, окислительно-восстановительные свойства и хлебопекарные качества обезжиренного молока. Денатурация 10% белков сыворотки при 80° происходит в течение 1,0 мин.; при 89°—0,1 мин. и 118°—0,01 мин., а денатурация 80% белков сыворотки при 78° происходит за 30 мин., при 91°—3,0 мин. и 148°—0,3 мин. Активирование SH-групп белков кислородом воздуха на 20% при т-ре 80° происходит в течение 100 сек., при 90°—10 сек. и при 106°—1 сек. За 5 мин. расстойки теста объем булок достигал равного объема при т-рах до добавленного в замес обезжиренного молока 103°, 121°, 127 и 149° соответственно за 97, 30, 16 и 6 сек. Денатурация белков в первом случае 84, в последнем 67%. На основании полученных данных составлены и приводятся графики колич. изменений перечисленных показателей для обезжиренного молока в зависимости от разных т-р и длительности выдержки.

Г. Титов

10340. Улучшение способности гомогенизированного молока к свертыванию. Макси, Прайе, Эрвин (Improving curdforming properties of homogenized milk. Maxey R. B., Price W. V., Irvine D. M.), J. Dairy Sci., 1955, 38, № 1, 80—86 (англ.)

Пониженная гомогенизацией способность молока к свертыванию может быть восстановлена до нормы его сгущением или добавлением сухого яли сгущенного обезжиренного молока.

В. Новикова

10341. Молоко со вкусовыми добавками и таблетками из него. Шепард, Бертон, Карринчи, Льюис (Flavoured milk and flavoured milk tablets. Sheppard D., Burton H., Carrinchi Salma D., Lewis G. D.), J. Soc. Dairy Technol., 1956, 9, № 1, 36—43 (англ.)

Изучено отношение взрослых и детей-школьников к сухому молоку в виде таблеток и к цельному молоку с добавлением, в обоих случаях, вкусовых в-в. Таблетки с привкусами вишни, банана, карамели и шотландского масла получили положительную оценку со стороны 27 % взрослых лиц и 75 % детей, цельное молоко с добавками соответственно 32—44% и 58%. Отмечено, что при большей выраженности специфич. привкусов добавок в особенности фруктовых соков, а также меньшем содержании сахара, такое молоко пользовалось бы большим спросом.

Г. Титов

10342. Содержание жира в остатках молока после опорожнения танков. Паско (The fat content of milk drainings from storage tanks. Pascoe J. V.), Austral. J. Dairy Technol., 1954, 9, № 4, 152—153 (англ.)

Известно, что при опорожнении танков содержание жира в последних порциях молока, как правило, ниже, чем в основной массе его. Спец. анализами остатков молока в 7 танках из нержавеющей стали установлено, что разница в жирности молока находится в пределах 0,5—1,0%. Аналогичное явление наблюдалось при сма-

чивании свежемолотого и высушенного танка небольшим кол-вом молока. Это явление не отмечалось при опытах с гомогенизированным молоком. Причиной снижения содержания жира в последних порциях молока из танков, по-видимому, является адсорбция жира молока металлич. поверхностью танка.

А. Годель

10343. Исследования действия некоторых веществ на молоко при хранении. Феррара, Салерно, Де-Паоли (Ricerche e considerazioni sull'azione di alcune sostanze nella conservazione del latte. Ferrara B., Salerno A., De Paolis P.), Mondo latte, 1956, 10, № 6, 387—389, 391—393, 395, 396 (итал.; рез. франц., англ.)

Изложены результаты, полученные при обработке молока некоторыми эфирами л-оксисбензойной к-ты. Наиболее активными оказались пропиловый эфир и смесь различных эфиров в соответствующей пропорции, сохраняющие молоко в течение недели.

Т. Чегнова

10344. Изучение коллоидного состояния белка обезжиренного молока. I. Влияние нагревания и отдельных солей на осаждение белка при центрифугировании. Эдмондсон, Тарасук (Studies on the colloidal proteins of skim milk. I. The effect of heat and certain salts on the centrifugal sedimentation of milk proteins. Edmondson L. F., Tarasuk N. P.), J. Dairy Sci., 1956, 39, № 1, 36—45 (англ.)

Изучалось влияние нагревания и добавления  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{CaCl}_2$  на осаждение комплекса казеината кальция в обезжиренном молоке при центрифугировании со скоростью 20 000 об/мин в течение последовательно возрастающих периодов времени. За изменением состояния белка наблюдали, определяя содержание общего и неказеинового N в исходном молоке и жидкости над осадком. В исследованных образцах при нагревании до 88° и центрифугировании в течение 40 мин. по сравнению с сырым молоком скорость осаждения общего белка понижалась. Добавление к сырому обезжиренному молоку 0,15%  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  заметно снижало скорость осаждения казеината, вследствие повышения вязкости и изменения размера частиц, а также повышало степени гидратации. Нагревание до 88° в течение 15 мин. и при добавлении  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  вызвало дальнейшее уменьшение скорости осаждения белка, а также резкое повышение вязкости. При тройном содержании Ca (по сравнению с сырым молоком) повышалось содержание N в осадке, но увеличение содержания Ca до 6-кратного не вызвало дальнейших изменений. При нагревании сыворотки часть денатурированного сывороточного белка удаляется с комплексом казеината.

Л. Карунина

10345. Предложение о стандартизации пограничного цветового тона для II класса резазуриновой пробы. Шульц, Кай (Vorschlag zur Standardisierung der Grenzfarbtöne für die Resazurin-Klasse II. Schulz Max Erich, Kay Hans), Milchwissenschaft, 1955, 10, № 4, 112 (нем.)

Предлагается, вместо обычной констатации цветовой пробы для всех трех редуктазных классов резазуриновой пробы, устанавливать лишь пограничные цветовые тона II класса. Новые пограничные цветовые тона для III класса 11 ga и 10 ga (цветовая шкала Оствальда) или 033 и 032 (шкала окрасок Хиккеттира). Пробу молока, лежащие между этими цветовыми тонами, следует причислять ко II классу; пробы с более синей окраской к I, а с более красноватой к III классу.

А. Титов

10346. Определение редуцирующей способности молока с помощью солей тетразола. Мустакаллио, Ахое, Аутио (Tetrazolium-reduction test for milk. Mustakallio Kimmo K.,



Ahos E. O., Autio E. O.), Science, 1955, 122, № 3171, 971—972 (англ.)

Изучена способность солей тетразола образовывать ярко окрашенный формазан в присутствии восстанавливающих в-в молока. Соли тетразола являются окислительно-восстановительными индикаторами. В окисленной форме в воде они дают бесцветные или желтоватые р-ры; в восстановленной форме образуют нерастворимые в воде окрашенные формазаны (формазан хлористого трифенилтетразола — красный, хлористого неотетразола — пурпурный и голубого тетразола — темно-голубой). Проба с солями тетразола проводится аналогично редуктазной пробе (9 мл молока и 1 мл 0,1%-ного р-ра солей тетразола). Преимущества предлагаемого метода по сравнению с редуктазной пробой: анализы проводятся при  $t = 20^\circ$ , формазаны более стабильны по отношению к кислороду воздуха; 38%-ный формалин и альдегидоксидаза почти не влияют на процесс восстановления формазанов.

Н. Бойко  
10347. Точный метод определения процента жира в обезжиренном молоке с применением бутилового спирта. Досон (A satisfactory butyl alcohol test for low-testing skim milk. Dawson D. J.), Austral. J. Dairy Technol., 1954, 9, № 4, 154—159 (англ.)  
Определение производят с  $H_2SO_4$  и *n*-бутиловым спиртом в колбочках Бэбкока; метод позволяет определить содержание жира с точностью до 0,01%. Основные факторы, повышающие точность определения: предварительное подогревание пробы молока до  $38^\circ$ , последующее охлаждение до  $20^\circ$  и 3-кратное центрифугирование общей продолжительностью 30 мин.

Н. Брио  
10348. Формула для определения сухого вещества в молоке коров АрмССР. Диланян З. Х., Габриэлян Т. М., Никогосян Х. П., Агабабян А. А., Изв. АН АрмССР. Биол. и с.-х. н., 1955, 8, № 3, 55—60 (рез. арм.)

Предложена ф-ла для вычисления общего сухого в-ва молока коров АрмССР:  $S = 1,22 Ж + 2,78 [(100 - П - 100)/П]$ , где  $S$  — процент сухих в-в,  $Ж$  — содержание жира в г/100 мл,  $П$  — плотность молока при  $20/4^\circ$ . Коэфф. 1,22 и 2,78 найдены на основании средней плотности жира (0,9266 при  $20/4^\circ$ ) и обезжиренного сухого остатка (1,5616) молока различных районов АрмССР. Проверка ф-лы путем сравнительных определений сухих в-в методом высушивания показала, что она дает более точные результаты, чем ф-лы стандартная и Калантара.

Н. Брио  
10349. Определение белков при контроле качества продукции на молочных предприятиях. Хоффер (Die Eiweißtitrierbestimmung in der Molkereibetriebskontrolle. Hoffer H.), Österr. Milchwirtsch., 1956, 11, № 5, 66—68 (нем.)

Описывается значение определения содержания белков в молоке для цельномолочной и сыродельной пром-сти, произ-ва йогурта, заквасок и питательных сред для микроорганизмов. Оно позволяет судить о загрязненности молочного сахара и белковым составе масла. Рассматривается влияние консервирующих средств на определение белков молока.

Е. Жданова  
10350. О рациональной работе лабораторий молочных заводов. Яке (Rationelles Arbeiten im Molkereilaboratorium. Jax Paul), Milchwiss. Ber., 1955, 5, № 3, 230—245. Diskuss. 246—248 (нем.)

Рассматривается значение: 1) методов исследования, 2) подбора персонала и 3) оборудования лабораторий молочных заводов для рентабельности предприятия. Дан анализ источников ошибок, в особенности при определении жира по Герберу.

Г. Титов  
10351. Производственная характеристика различных типов ванн для охлаждения и хранения молока. Уицел, Креймер (Performance characteris-

tics of various bulk milk tanks. Witzel S. A., Cramer C. O.), J. Milk and Food Technol., 1955, 18, № 12, 306—313 (англ.)

Описаны результаты испытания и технико-экономич. характеристика ванн-охладителей для молока применительно к условиям летнего и зимнего времени (при  $t = 29-31^\circ$  и  $3-4^\circ$ ).

Г. Титов  
10352. Изучение образования летучих жирных кислот при скисании молока. Павел (Studie o tvorbe létékych mastných kyselin při kysání mléka. Pavel J.), Sbor. Vysoké školy zeměd. a lesn. fak. Brne, 1955, A, № 1, 49—56 (чеш.; рез. русс., англ.)

Изучалось образование летучих жирных к-т (ЛЖК) при спонтанном молочнокислом брожении нормального сырого молока и в культурах вида *Str. lactis* и группы *Coli aerogenes*, которые являются главными возбудителями брожения в обычных условиях. Установлено, что образование ЛЖК зависит в первую очередь от состава микрофлоры. Главным летучим продуктом при скисании молока является уксусная к-та, образующаяся при развитии бактерий группы *C. aerogenes*. Образование ЛЖК в молоке подавляется развитием молочнокислых стрептококков. Летучие продукты брожения отрицательно сказываются на вкусе и запахе скисшего молока. Содержание ЛЖК в молоке может служить критерием качества его, так как наличие бактерий группы *C. aerogenes* зависит от гигиены доения и ухода за молоком.

А. Прогорович  
10353. Образование диацетила в дахи. Анантарамнах, Ия (Diacyetyl production in dahi. Anantaramiah S. N., Iya K. K.), Proc. Soc. Biol. Chemists (India), 1954, 12, 49 (англ.)

Из дахи (род варенца) выделен *Streptococcus citrophilus*, образующий большие кол-ва диацетила и ацетилметилкарбинола в среде, содержащей лимонную к-ту и высушенную вытяжку из дрожжей. Максим. выход диацетила ~ 900 мг на 1 л среды. Отгонкой с паром получен концентрат в-в, применение которых улучшает вкус масла и молочных продуктов, вырабатываемых путем брожения.

Г. Новоселова  
10354. Еще о выработке ацидофильной сметаны. Болгар П., Молоч. пром-сть, 1955, № 6, 30—31

Опыты с применением закваски из ацидофильной палочки (АП) для произ-ва сметаны дали положительные результаты: сметана, приготовленная из 30 и 36%-ных сливок путем внесения 5% АП, ускоренного сквашивания при  $42-44^\circ$  и созревания при  $4-6^\circ$ , имела хороший вкус, аромат и консистенцию. Кислотность сметаны на АП после 25 час. хранения при  $19-21^\circ$  повысилась с 65 до  $79^\circ$ , а кислотность сметаны из тех же сливок, но на закваске из молочнокислого стрептококка, с 69 до  $98^\circ$ . При хранении ацидофильной сметаны в течение 5 дней при  $t \leq 10^\circ$  ее качество не понизилось.

Г. Титов  
10355. Выработка диетических молочных продуктов в бумажной таре. Попова Т. В., Макеева Л. Ф., Сб. студ. работ. Моск. технол. ин-та мяс. и молоч. пром-сти, 1956, № 4, 23—27

Для уточнения возможности приготовления кефира и кумыса в бумажной парафинированной таре изучалась предельно допустимая т-ра продукта, помещаемого в бумажную тару, влияние т-ры и вида продукта на набухание бумаги, а также усушка и качество продукта. Установлено, что бумажные парафинированные бутылки вполне выдерживают т-ру термостатных камер ( $22-28^\circ$ ), изолирующий слой парафина при этом не нарушается. Органолептика, оценка кефира и ацидофильна, выработанных в стеклянной и бумажной таре, одинакова. Набухание бумажных бутылок, происходящее за счет трещин в парафинированном слое и шероховатости бумаги, в большей мере вызывается кефиром, чем ацидофилином и увеличивается с повышением т-ры,

но в обоих случаях не вызывает деформации бутылок. При тщательной укупорке ушки в течение 3-дневного срока выдержки не наблюдались.

**10356. Случай газообразования в кефире на производстве.** Непомнящая, Медвинская (Бипадок спучування кефіру на виробництві. Непомняща М. Л., Медвинська Л. Ю.), Микробиол. ж., 1955, 17, № 3, 60—61 (укр.)

Причиной газообразования в кефире в данном случае оказалась аэробная газообразующая спорная палочка *Vac. polymyxa* (Prazmowski Migula), инфицирующая сырое сборное молоко. Для борьбы с заражением пастеризованного молока этой палочкой рекомендуется двух- и трехразовая дезинфекция пастеризационного агрегата, с применением там, где можно, острого пара.

Е. Богданова

**10357. Производство йогурта.** Ло (De bereiding van vloeibare yoghurt. Loo L. G. W. v. d.), Zuilvel, 1956, 62, № 3, 44—45, 47; № 4, 64—65, 67 (голл.)

**10358. Опыты приготовления йогурта с пониженной кислотностью.** Цейлингер, Биндер (Versuche zur Herstellung säurearmen Joghurts. Zeilinger Anton, Binder Wilhelm), Milchwiss. Ber., 1955, 5, № 4, 324—329 (нем.)

Разработан способ произ-ва йогурта с пониженной кислотностью, основанный на снижении кислотообразования культурами йогурта при заквашивании молока при высоких т-рах. Молоко, содержащее 3,5% жира, пастеризовали при 95°, охлаждали до т-ры заквашивания и заквашивали обычными продажными культурами йогурта. Т-ра заквашивания повышалась с 42 до 54°. После свертывания пробы охлаждали и хранили при 2—4°. Полученный продукт имел кислотность ~50° Тернера и обладал свойствами нормального йогурта.

Е. Жданова

**10359. Опасность снижения качества заквасок под влиянием бактериофага.** (Gefährdung der Säuerkulturen durch Bakteriophagen.—), Molk.- und Käser.-Ztg., 1956, 7, № 4, 96—97 (нем.)

**10360. Новый способ приготовления заквасок.** Ковальчук П., Молоч. пром-сть, 1956, № 2, 42

Новый способ приготовления закваски чистых культур молочнокислых бактерий: свежее профильтрованное молоко кислотностью  $\leq 19^\circ$  разливают в стерильные бутылки, помещают в воду и, доведя ее до кипения, выдерживают в ней бутылки 35—40 мин., охлаждают на воздухе до 30°, вносят в молоко закваску и выдерживают при 29—30° до свертывания молока, охлаждают до 10° и хранят в темном сухом месте. Последующую пересадку закваски производят, внося в бутылки 5% первичной закваски. Рабочую закваску готовят в заквасочниках обычным порядком. Кроме *Str. lactis* и *Bact. casei*, микроорганизмов в закваске не обнаружено.

В. Богданов

**10361. Определение жира в смесях мороженого.** Савиновский Н., Холодильн. техника, 1956, № 1, 36—40

Проведено сравнительное испытание двух методов определения содержания жира в смесях мороженого. Кислотный метод длителен и не надежен. Для определения содержания жира экстракционным методом 5 г смеси обезжиривают добавлением 4 г кальцинированной соды, экстрагируют дихлорэтаном в течение 20 мин., отгоняют р-ритель (на песчаной бане или под ИК-лампой) от 14—16 мл экстракта при 140—150° в течение 6—8 мин. и взвешивают жир с точностью  $\pm 0.01$  г. Метод позволяет определять содержание жира в молочных смесях с точностью  $\pm 0.22\%$  и в сливочных  $\pm 0.5\%$ .

Н. Брио

**10362. Методы исследования мороженого.** Коттас

(Eisuntersuchungsmethoden. Kottasz J.), Cordian, 1956, 56, № 1337, 20—22 (нем.)

Описаны методы определения содержания крахмала в шоколадном мороженом и методы исследования сухих смесей для приготовления мороженого (определение интенсивности аромата фруктовых смесей, растворимости поршников, содержания в них влажности, гигроскопичнос.ч, содержания и щелочности золь, кол-ва сахара и жира). См. также РЖХим, 1956, 34548, 67123

А. Емельянов

**10363. Применение сгущенного с сахаром обезжиренного молока в производстве мороженого.** Хамфрисс (Condensed milk in ices? Humphriss E. L.), Ice Cream Ind., 1956, 37, № 5, 349—350, 358—359 (англ.)

Приведена методика расчета смеси на сгущенном обезжиренном молоке с применением растительного жира или маргарина в качестве источника жира (на 10—12% жира) и таблицы состава сгущенного с сахаром обрат.

Г. Дезент

**10364. Номограммы для нормализации молока перед конденсацией.** Хоскинг (Nomograms for the standardisation of bulk milk supplies before condensing. Hosking Zena D.), Dairy Inds., 1955, 20, № 8, 647—652 (англ.)

Приведены 3 номограммы и примеры пользования ими. Указана точность расчета по сравнению с расчетом по ф-лам. См. также РЖХим, 1956, 38105.

А. Орлов

**10365. Сгущенное молоко и перспективы расширения его производства.** Тушселль (Möjlkonserverna och deras framtid. Torssell Harald), Mejeritietell. Aikakausk., 1955, 17, № 1, 41—77 (швед.)

**10366. Лабораторные исследования в области сгущения сыворок.** Загородский, Заорская (Laboratoryjne badania nad zagęszczaniem serwatki Zagrodzki Stanisław, Zaorska Helena), Przem. spożywczy, 1956, 10, № 3, 121—125 (польск.; рез. русс., нем.)

Исследовано влияние содержания сухих в-в в сывортке на вязкость, повышение точки кипения, коэфф. теплопроводности. Подтверждено повышение коэфф. теплопроводности в зависимости от толщины осадков на нагреваемых поверхностях. Установлено, что после сгущения 1600 л сыворок на 1 м<sup>2</sup> нагреваемой поверхности происходит 4-кратное снижение общего коэфф. теплопроводности. Сильное вспенивание сыворок вызывает большие потери молочного сахара. Незначительные изменения вакуума увеличивают его потери. При медленном сгущении сыворок при высокой т-ре получают темный молочный сахар низкого качества и меньший выход. Быстрое сгущение сыворок при 70° дает белый молочный сахар и высокий выход его.

А. Прогорович

**10367. Определение общего содержания сухого вещества в сгущенном обезжиренном молоке с помощью рефрактометра.** Лоренс (The determination of total solids in skim milk concentrate by the refractometer. Lawrence A. J.), Austral. J. Dairy Technol., 1955, 10, № 1, 6—7 (англ.)

Проведены сравнительные определения содержания сухого в-ва (СВ) аналитич. и рефрактометрич. методами в образцах сгущенного обезжиренного молока, приготовленного в лаб. и производственных условиях, с содержанием СВ от 9,9 до 45,2%. Установлена возможность применения рефрактометрич. метода для контроля непрерывного сгущения молока перед высушиванием распылительным способом. Найдено у-ние: содержание СВ = 0,9041 Р — 0,05, где: Р — показание шкалы сахарного рефрактометра при 20°. Дается поправка на т-ру и график зависимости между содержанием СВ и отсчетом по шкале рефрактометра. Н. Брио

**10368.** Предупреждение образования пригорелых частиц в сухом молоке при вальцово-сушке Диксон (The prevention of charred particles in roller dried milk. Dickson R. M.), Austral. J. Dairy Technol., 1954, 9, № 4, 162—165 (англ.)

Перечисление важнейших требований к качеству оборудования, а также подробное описание отдельных причин, способствующих пригоранию частиц молока во время его сушки. Приведены меры предупреждения пригорания. А. Годель

**10369.** Специализированный ассортимент сухих молочных продуктов. Куметат (Specialised milk powders. Kumet K.), Austral. J. Dairy Technol., 1955, 10, № 4, 166—172 (англ.)

Обзор работ по технологии произ-ва спец. видов сухих молочных продуктов из цельного молока, обезжиренного, сыворотки и пахты, применяемых при изготовлении мороженого, шоколада, кондитерских и хлебобулочных изделий. Библ. 16 назв. Г. Титов

**10370.** Сепарация сливок. Самуэльссон, Бенгтссон, Нильссон, Маттеон (Gräddsättning. Samuelsson E., Bengtsson G., Nilsson S., Mattsson N.), Svenska mejeritidn., 1954, 46, № 14, 193—200, 203—206, 209—217 (швед.)

Агглютинин, необходимый для сепарации сливок, изолировали из сыворотки следующим путем: сырную массу, изготовленную при 42° из снятого молока с применением сычуга, измельчали, нагревали до 60° и пресовали. Сыворотку сливали, фильтровали и оставляли на ночь при 2° для образования осадка сырого агглютинина. Выход 0,02—0,03 г из 100 мл сыворотки. Предыдущее сообщение РЖХим, 1956, 21232. Г. Новоселова

**10371.** Обработка сливок непосредственным действием пара. Винзауэр (Rahmbehandlung mittels direkter Dampfverwendung. Winsauer Werner), Österr. Milchwirtsch., 1956, 11, № 3, 33—35 (нем.)

Описание и схема установки для пастеризации, дезодорации, освобождения после нейтрации от CO<sub>2</sub> и охлаждения сливок. Установка состоит из пластинчатого аппарата, конденсатора, вакуум-насосов, двух вакуум-камер, в которых подогревание сливок до 88° паром происходит в момент распыления, а также из приспособлений для регулирования высоты вакуума и подачи пара. При бактериальной обсемененности исходного молока в 500 тыс. число бактерий в сливках после обработки снижалось до 2—5 тыс. в 1 мл. Г. Титов

**10372.** Изучение микрофлоры пахты при сквашивании сливок чистыми культурами. III. Влияние добавления лимонной кислоты, лимонно-кислого натрия и молочной кислоты на постепенное изменение количества *Leuconostoc citrovorum* и *Streptococcus cremoris*, связанное с образованием ацетона и диацетил и величиной pH. Гленн, Праути (Bacteriological studies of cultured buttermilk. III. The effect of additions of citric acid, sodium citrate and lactic acid on the progressive changes in the numbers of *Leuconostoc citrovorum* and *Streptococcus cremoris* as associated with acetylmethylcarbinol plus diacetyl and pH levels. Glenn W. E., Prouty C. C.), Appl. Microbiol., 1955, 3, № 6, 317—320 (англ.)

Усиленное развитие ароматообразующих бактерий (*Leuconostoc citrovorum*) способствует улучшению вкусовых качеств кисломолочных продуктов. При добавлении к молоку лимоннокислого натрия, лимонной и молочной к-т наибольшее кол-во *Leuconostoc citrovorum* обнаружено в образцах, содержащих лимонную и молочную к-ты. Наибольшее кол-во *Strept. cremoris* содержалось в контрольных образцах и образцах с лимоннокислым натрием. Процентное содержание *Leuconostoc citrovorum* по отношению к *Strept. cremoris* снижалось вначале и увеличивалось к моменту

менту сквашивания и было значительно выше в присутствии лимонной и молочной к-т. Образование ацетона и диацетил было наиболее высоким в образцах с лимонной и молочной к-тами. Добавление лимоннокислого натрия незначительно повышало образование ацетона и диацетил. Часть II РЖХим, 1956, 70363. В. Богданов

**10373.** Краткий обзор теорий маслообразования. Блахи (Theorien der Butterbildung — ein kurzer Überblick. Blachy A.), Dtsch. Milchwirtsch., 1956, 3, № 1, 21—22 (нем.)

**10374.** Современное состояние производства масла непрерывным способом. Кинг (The present status of continuous buttermaking in practice. King N.), Irish Agric. and Creamery Rev., 1954, 18, № 241, 20—23 (англ.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 53053. Г. Н.

**10375.** Физическая структура масла. Часть II. Кинг (The physical structure of butter. Part II. King N.), Dairy Inds., 1955, 20, № 5, 409—412 (англ.)

Продолжение обзора о физ. структуре масла, выполненного разными способами. Библ. 21 назв. Часть I см. РЖХим, 1956, 80007. Н. Бойко

**10376.** О содержании меди в масле. Креула (Voin kuparipitoisuususta. Kreula Matti), Karjantutk., 1955, 38, № 1, 42—45 (фин.)

Содержание меди в молоке составляет 0,03—0,07 мг/л, в сливках 0,05—0,09 мг/л и в масле 0,03—0,05 мг/кг (Голландия); при содержании Cu в масле > 0,2 мг/кг снижается сохраняемость масла при хранении (Швеция). По данным автора содержание Cu в масле в среднем (в мг/кг): в 1950 г. 0,108; в 1951 г. 0,382; в 1952 г. 0,174; в 1953 г. 0,196; в 1954 г. 0,197 и в 1950 г. — 1954 гг. 0,215. Из общего кол-ва анализированных образцов масла в 1950—1954 гг. < 0,05 мг/кг содержало 12%; 0,10—0,05 мг/кг 12%; 0,20—0,11 мг/кг 30%; 0,5—0,21 мг/кг 42%; > 0,5 мг/кг 4%. При умеренных кол-вах Cu в масле ее каталитич. действие в окислительных р-циях может быть приостановлено нейтрцией. В содержащихся в масле каплях влаги должно быть pH ≥ 6, а у масла, предназначенного к хранению, pH ≥ 6,4, но ≤ 7,0. Усиление окислительных процессов в масле с участием Cu происходит при pH < 6. При больших кол-вах Cu необходимо принимать меры к ее удалению. Значительное обогащение сливок медью происходит между процессами закипания и сбивания. По шведским данным горячая вода также является существенным источником Cu в масле. М. Тойкка

**10377.** Измерение теплопроводности масла. Лагони, Мертен (Wärmeleitfähigkeitsmessungen an Butter. Lagoni H., Merten D.), Kieler milchwirtsch. Forschungsber., 1956, 8, № 1, 85—88 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Изучалась теплопроводность масла, полученного в обычном маслоизготовителе, маслоизготовителях Альфа, Фритт, а также молочного жира. Установлено, что теплопроводность зависит от состава масла. Она возрастает с повышением влажности масла и имеет тенденцию понижаться с повышением содержания в нем воздуха. Е. Жданова

**10378.** Изучение условий хранения масла. Хятаганта (Voin varastointikestävyystä. Hietagantha Matti), Karjantutk., 1954, 37, № 11, 318—322; № 12, 343—347 (фин.)

При длительном хранении масла т-ра склада должна быть от —15 до —20°, более низкая т-ра не улучшает настолько качество хранения, чтобы она была экономически выгодна. Некоторые опытные данные Финляндии показывают, что при 3—5-месячном хранении 31,4% образцов масла было совершенно без пороков. Относительное кол-во масла 1 сорта — 81,7%. Пороки обычно вкусовые; бактериол. пороки отсутствовали.



ли. Лучше хранится нейтрализованное масло. Хим. пороки масла являются результатом окисления ненасыщ. жирных к-т. Не выяснено, какие жирные к-ты окисляются: входящие в состав фосфатидов или обычных глицеридов. Легче всего окисляются линолевая и линоленовая к-ты и так называемые конъюгированные ненасыщ.  $C_{18}$ -кислоты. Образующиеся при окислении гидроперекиси не имеют вкуса и запаха, но при их распаде образующиеся  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщ. карбонильные соединения вызывают вкусовые пороки. Легче всего пороки появляются в соевом кисломолочном масле. При  $pH < 5,5$  возрастает способность хлоридов увеличивать окисление. Окисление катализируют ионы меди, железа, марганца и свет. По шведским данным лучшее всего масло хранится при  $pH 6,5-7,0$ . Из анализированных образцов масла 11,7% имели  $pH > 6,50$ , 42,3% имели  $pH 6,25-6,50$ , 25% имели  $pH 6,00-6,25$  и 23,5% имели  $pH < 6,00$ . При хранении масла необходимо проводить систематич. проверку кислотности и содержания соли в масле. При наличии пороков окисления перекисное число жира в масле бывает  $> 0,4$ . Между кол-вом перекисей и продуктов их разложения имеется определенное соотношение. Об этом можно судить по  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщ. карбонильным соединениям, кол-во которых довольно тесно увязывается с изменениями перекисного числа. По шведским данным при сбивании масло должно стать настолько «сухим», чтобы после посолки не требовалось удаления свободной соленой воды, т. к. это приводит к порокам масла. При 0,2 мг меди в 1 кг масла оно не выдерживает хранения. Из исследованных образцов масла 61,3% содержали меди  $\geq 0,20$  мг/кг. Естественное содержание меди в масле 0,03—0,05 мг/кг. Значительная часть дополнительного кол-ва меди в масло попадает в промежуток между заквашиванием и сбиванием. В некоторых случаях горячая вода содержала меди  $> 0,2$  мг/л. В начале лактации в молоке в 3—4 раза больше меди, чем в середине. Во время пастбищного содержания меди больше в молоке, чем зимой. В определенной степени медь сопутствует жиру и концентрируется в масле. М. Т. 10379. О влиянии искусственного освещения на качество масла. Айгнер (Über den Einfluß des künstlichen Lichtes auf die Qualität der Butter. Aigner, Österr. Milchwirtsch., 1956, 11, № 5, 69 (нем.)) Рассматривается влияние света ламп накаливания, бактерицидных TUV<sub>30</sub> и люминесцентных, со светотриграмми и без них. Е. Жданова 10380. Американский способ оценки качества сливочного масла. — (Amerikkalainen voimavastelutapa. —), Karjantute, 1955, 38, № 8, 267—269 (фин.) Масло должно содержать  $\geq 80\%$  молочного жира. Сливки пастеризуют при  $\geq 74^\circ$  в течение 30 мин. или другим способом, но с тем же результатом фосфатной пробы. При оценке качества масла высший балл 93. Сорт AA—93 балла, сорт A—92 балла, сорт B—90 баллов, сорт C—89 баллов. М. Тойкка 10381. Новые ускоренные методы быстрого и точного определения содержания воды в сливочном масле и содержании жира в сливках и других молочных продуктах. Сигентейлер (New rapid methods for the quick and accurate determination of the water content of butter and the fat content of cream and other products. Siegenthaler E.), Dairy Inds, 1955, 26, № 3, 224—227 (англ.) Описаны методы определения содержания воды и жира в молочных продуктах и масле при помощи прибора MLI-400, состоящего из торсионных весов, вмонтированных в сушильный шкаф. Весы снабжены шкалой для отсчета с точностью до 5 мг. Взвешивание можно производить без предварительного охлаждения высушиваемого продукта, не вынимая его из шкафа. Продолжительность определения содержания влаги в

масле при навеске в 10 г и т-ре  $150^\circ$  составляет 6—10 мин. Точность метода  $\pm 0,05\%$ . В этом же приборе можно производить определение содержания жира в сливках и других молочных продуктах по методу Готлиба — Рёзе или модификациям его при значительно меньшей затрате времени, чем в обычных условиях с точностью  $\pm 0,1\%$ . А. Годель

10382. Производство и хранение фасованного масла. Сведберг (Synpunkter på tillverkning och lagring av bitsmör. Svedberg H.), Mejeritekn. medd., 1955, 16, № 2-3, 42—45 (швед.)

10383. Фасованное масло. Педерсен (Pakkesmør. Pedersen Aage), Mejeritekteell. Aikakausk., 1955, 17, № 1, 78—110, Discuss., 111—133 (дат., швед.)

10384. Повышение сохранности сыра коттедж. Харман, Траут, Боннер (Increase shelf-life of cottage cheese. Harmon L. G., Trout G. M., Bonner M. D.), Milk Plant Monthly, 1956, 45, № 1, 14—16, 20, 43 (англ.)

Сохраняемость купленных в торговой сети 83 образцов сыра коттедж при  $5,6^\circ$  колебалась от 5 до 19 дней, не считая ~3 дней их хранения в магазинах до покупки. Образцы, полученные непосредственно с производства при  $5,6^\circ$ , сохранялись от 6 до 23 дней, а параллельные образцы при  $10^\circ$  от 5 до 16 дней. Сохраняемость сыра можно повысить снижением т-ры хранения; средняя т-ра камер хранения магазинов в момент покупки была  $11^\circ$ . Приводятся результаты хим. анализа и органолептич. оценки проб. Г. Титов

10385. Анализ сыра коттедж на показатели, представляющие интерес для потребителей. Хармон, Траут, Боннер (An analysis of cottage cheese factors in relation to consumer demand. Harmon L. G., Trout G. M., Bonner M. D.), South. Dairy Prod. J., 1956, 59, № 2, 44—45, 54—55, 58, 118—119, 142—144 (англ.)

Анализы 83 образцов сыра коттедж, полученных из торговой сети, показали: содержание жира 2,38—7,84%, сухого в-ва 14,5—27,1%, NaCl 0,50—1,93%, т-ру в момент покупки  $3,0-12^\circ$ . После 3-суточного хранения при  $6^\circ$  органолептич. оценкой обнаружены следующие пороки: дрожжевой привкус у 4 образцов с  $pH 4,42-4,89$ , гнилостный и горький у 25, преимущественно с  $pH > 5,0$ , фруктовый у 21, кислый у 19 с  $pH 4,52-4,92$ . У 53 образцов после выдержки была ослизлая поверхность. Г. Титов

10386. Снижение стоимости производства сыра коттедж. Чаддердон (Low-cost production of cottage cheese. Chadderdon Wilson H.), Milk Plant Monthly, 1956, 45, № 1, 17—18, 47 (англ.) Главные факторы снижения стоимости произ-ва сыра коттедж: повышение выходов за счет переработки только полноценного сырья, обогащение обезжиренного молока после сепарирования сухим молочным порошком до содержания сухих в-в 9,5%, пастеризация при т-ре  $\leq 72^\circ$ , измельчение сгустка при  $pH 4,6-4,8$ , подкисление пищевой кислотой и слабое хлорирование протравной воды. Механизация смешивания сырного зерна со сливками и расфасовки сыра в однообразную экономичную тару также снижает себестоимость. Г. Титов

10387. Стандарты и методы производства сыра коттедж хорошего качества. Часть 2. Хоскиссон (Standards and methods for making quality cottage cheese. Part 2. Hoskisson W. A.), Dairy Foods Rev., 1955, 59, № 5, 29 (англ.)

Сухость сыра коттедж, связанную с появлением прозрачности, вызывают микроорганизмы, попадающие с протравной холодной водой, которую необходимо хлорировать. Повышенные т-ры при произ-ве и хранении сыра способствуют развитию этого дефекта.

Проведенные опыты демонстрируют влияние т-ры на качество сыра и развитие сухости. Изменения, происходящие в сыре, отражаются на величине pH. При pH сгустка в пределах 5,15—5,0 сохранялось хорошее качество готового сыра. Часть 1 см. РЖХим, 1957, 6655. Л. Карунина

**10388.** Производство сыра чеддар в Квинсленде. Райс, Моррис (The manufacture of cheddar cheese in Queensland. Rice E. B., Morris T. A.), Queensl. Agric. J., 1953, 77, Part 3, 181—184, Part 5, 278—284, Part 6, 367—370; 1954, 78, Part 1, 49—62, Part 2, 119—124, № 3, 169—172; № 6, 353—362; 79, № 1, 35—42 (англ.)

**10389.** Производство эментальского сыра. Гавличек (Výroba syra ementál. Havlíček Zdeněk), Průmysl. potravin. 1954, 5, № 9, 385—388 (чеш.)

Описано оборудование и технологич. процесс произ-ва эментальского сыра на молочном з-де Kruh. Приведены требования к качеству молока и вспомогательных продуктов. Дана методика приготовления чистых культур. Указаны возможные ненормальности в произ-ве и пороки сыра. Е. Шнайдер

**10390.** О содержании жира в сухом веществе эментальского сыра. Уотила (Emmentäljuuston kuivaaineen rasvapitoisuudesta. Uotila Heikki), Karjantuote, 1955, 38, № 1, 48—51 (фин.)

Минимальное содержание жира в сухом в-ве эментальского сыра (СВС) установлено в 45%. Средний процент жира в сырах в Финляндии в 1954 г. 47,8—48,7%. В сыре, приготовленном летом, процент жира выше, чем осенью и зимой. Колебания в содержании жира в СВС находятся в пределах 46—50%. Предлагается ф-ла расчета содержания жира в СВС по содержанию жира и казеина в молоке и содержанию жира в сыворотке:  $j_c = 100 P / (P + K_f + 0,1)$ , где  $j_c$  — содержание жира в СВС,  $P$  — разность содержания жира в молоке и сыворотке,  $K_f$  — содержание казеина в молоке, по формальному титрованию. Точность расчета по ф-ле  $\pm 1\%$ . Если содержание жира в сыворотке приближается к 1% или превышает его, то часто получаются заниженные значения  $j_c$ . М. Тойкка

**10391.** Применение культур пропионовых бактерий в производстве эментальского сыра. Винклер, Талер (Über die Anwendung der Propionärebakterienkultur in der Emmentalerkäseerei. Winkler S., Thaler S.), Österr. Milchwirtsch., 1956, 11, № 3, 35—36 (нем.)

**10392.** Наш опыт выработки швейцарского сыра. Лихварь М., Молоч. пром-сть, 1955, № 6, 33—34 Кратко описан процесс произ-ва швейцарского сыра на Долинском з-де Станиславской области, выработавшем в 1954 г. 95,7% выспих сортов сыра, в том числе 38% сорта «экстра». Г. Т.

**10393.** Методы производства и характеристика мягкого сыра, вырабатываемого в Индии. Пандит, Бхат (Methods of preparation and characteristics of soft cheese made in India. Pandit Tara K., Bhat J. V.), Indian J. Dairy Sci., 1955, 8, № 4, 173—176 (англ.)

Описаны четыре способа изготовления сыра. Указывается, что вкус, запах и консистенция сыров местного изготовления зависят от наличия в них свободной к-ты. Сыры содержали (в %): влаги 39,5—59, сухого в-ва 41,0—60,5, белка 9,78—18,48, свободной к-ты, в пересчете на молочную к-ту, через 24 часа после выработки 2,1—3,1 мг/г. Л. Карунина

**10394.** Перспективы производства сыра тина тильзита в Швеции. Сольван (Våra förutsättningar för tillverkning av ost av Tilsitertyp. Sylvä N E.),

Svenska mejeritidn., 1955, 47, № 41, 601—602, 604—605, 609 (швед.)

**10395.** Производство сыра тильзит на заводе в Гельстаде.— (Framställning av tilciost vid BMC:s mejeri i Gällstad.—), Svenska mejeritidn., 1955, 47, № 41, 610, 613 (швед.)

**10396.** Отличительные особенности ереванского сыра и его новой дополненной технологии. Кюркчян В. Н., Изв. АН АрмССР, Биол. и с.-х. н., 1955, 8, № 12, 99—104 (рез. арм.)

Ереванский сыр — разновидность рассольных сыров кавказской группы. По новой технологии при его произ-ве применяют рассолы низких и умеренных конц-ий. Содержание соли в рассоле и влаги в свежем сыре уязвены между собой и со сроками посола. Рассол приготавливают на обезжиренной молочной сыворотке, при этом он обогащается продуктами жизнедеятельности микрофлоры, что ускоряет появление вкуса и аромата. Сыр упаковывают в раннем возрасте.

В. Богданов

**10397.** Оценка польских сыров. Жеромский (Ogól-pokrajowa ocena serów. Żeromski Zygmunt), Przegl. mleczarski, 1956, 4, № 5, 19—23 (польск.)

Комиссией специалистов оценено 147 проб сыров различных сортов, присланных 131 з-дами. К 1-й категории отнесено 28%, к 2-й 46%, к 3-й 21%, и направлено на переработку 5%. Установлено, что доминируют пороки по следующим показателям качества: несоответствующие вкус и запах, рисунок, структура и консистенция, цвет, внешний вид, парафинирование; по содержанию соли 91,9% сыров соответствовали ГОСТ, по содержанию жира 47% сыров имели отклонения от ГОСТ. В 48,95% сыров отмечена повышенная влажность. З. Фабинский

**10398.** Выработка высококачественного сыра зимой.

Дмитриев М., Молоч. пром-сть, 1956, № 1, 43 Описан технологич. процесс выработки сыра в зимнее время. Рекомендуется следующий режим ухода за сыром в подвале: т-ра рассола  $\geq 12^\circ$ , т-ра воздуха в первый месяц 14—15°; затем сыр перемещают в подвал при 12—13°. Для ускорения наведения корки сыр моют каждые 5 дней. Перед парафинированием сыр моют и помещают на 1—2 мин. в слабый р-р извести при 70°.

В. Богданов

**10399.** Некоторые химические свойства рыночных образцов сыра дамьетта. Садек, Хамед (Some chemical properties of market samples of damietta cheese. Sadek G. M., Hamed M. G.), Indian J. Dairy Sci., 1955, 8, № 1, 9—13 (англ.)

Сыр дамьетта вырабатывается в Египте из буйволиного молока и является одним из наиболее распространенных сортов. 100 образцов сыра из различных районов страны содержали в среднем (в %): влаги 55,72, жира 22,86, NaCl 6,27 с колебаниями соответственно от 49,98 до 68,71; от 5,55 до 33,85; от 2,84 до 10,38. Кислотность в среднем равнялась 0,41 с колебаниями от 0,07 до 2,16. Средние показания формольного титрования были 31,60 при колебаниях от 6 до 150. Вычислены коэффициенты корреляции. Л. Карунина

**10400.** Предотвращение маслянокислого брожения в сырах с помощью молочнокислых стрептококков, вырабатывающих антибиотики. Петерсен (Bekämpfung von Buttersäuregärung in Käse durch antibiotikaerzeugende Milchsäurestreptokokken. Petersen Nis), Milk- und Käse-Ztg., 1956, 7, № 3, 67—68 (нем.)

Изучена возможность угнетения маслянокислого брожения в сырах при помощи молочнокислых стрептококков, вырабатывающих антибиотик низин. Низин уничтожает маслянокислые бактерии и препятствует развитию газообразующих бактерий (пропионовых и бетакокков). Применение низинообразующих за-

квасок при приготовлении сыра замедляет его созревание, но улучшает вкус, консистенцию и запах. В сыром молоке могут присутствовать бактерии, препятствующие образованию пизина. Е. Жданова

10401. Сравнительная оценка пластичного воска и парафина в качестве защитной корки сыров. Коффи, Суэтт (Flexible wax compared with paraffin as coating for cheese. Coffey Frank, Swett Cliff), Milk Prod. J., 1955, 46, № 9, 14—15, 54—55 (англ.)

Изучены защитные свойства покрытий из пластичного воска и парафина. Одну партию свежего сыра подсушивали в холодильнике с низкой влажностью при 7,3°, другая подвергалась отпотеванию для образования влажной поверхности. «Сухие» и «влажные» сыры погружали на 5 сек. в расплавленный воск или парафин при 121°. Некоторые сыры после затвердевания корки вторично погружали на 1/2 сек. При 143° такие же сыры погружали только один раз на 10 сек. Часть сыров упаковывали в ящики и сбрасывали с высоты 0,9 м. После 6 и 14 месяцев созревания сыров оказалось, что покрытие пластичным воском значительно лучше предохраняло их от плесневения, пузырчатости и обжаривания, чем парафин. «Сухие» сыры, покрытые воском, за 6 и 14 месяцев старения совершенно не подвергались плесневению. А. Орлов

10402. Порок сыра, появляющийся при раннем парафинировании. Ведяшкин П., Молоко. Ум-ств, 1955, № 6, 19—20

Установлено, что порок затхлости обуславливается не ранним парафинированием сыра, а парафинированием сыра с плохо наведенной коркой, независимо от его возраста. В этом случае слой парафина препятствует выходу образовавшихся газов ( $H_2S$  и  $NH_3$ ), которые, растворяясь в воде, проникают внутрь сырной массы и сообщают продукту привкус и запах, характерные для этого порока. Для предупреждения затхлости рекомендуется парафинировать сыр с хорошо наведенной коркой и обеспечивать хороший уход за ней до парафинирования. Г. Титов

10403. Пороки сыра — частый рисунок и преждевременный рисунок; способы их устранения в твердых сырах. Винклер, Талер (Der Käsefehler Vielsatz oder Frühsatz und seine Bekämpfung in der Hartkäseerei. Winkler Siegfried, Thaler Sebastian), Österr. Milchwirtsch., 1954, 9, № 18, 248—251 (нем.)

Указанные пороки вызываются неправильным брожением сыра под прессом, вследствие загрязнения бактериями группы *Coli aerogenes* и маслянокислыми, а также неправильным применением пропионовокислых культур. Г. Титов

10404. Новый прибор для определения готовности сгустка в сырдели. Лучстедт (New curd meter takes guesswork out of cheese making. Lundstedt Erik), Food Engng, 1955, 27, № 11, 97—98, 190—191 (англ.)

Сообщение о приборе для контроля готовности сгустка при выработке сыра коттедж, применение которого позволяет получить более однородный по качеству и составу продукт. Приведены результаты определения сжимаемости сгустка при разных т-рах и фотография прибора без подробного описания. Г. Титов

10405. Производство глутаминовой кислоты из казеина на предприятиях молочной промышленности Тыргу-Муреш (PHR). Коэн (Fabricarea acidului glutamic din cazeină la I. C. I. L.-Tg. Mureș. Коэн, Frederic), Rev. ind. aliment prod animale, 1955, № 10, 30 (рум.)

10406. Молочный завод в Бейлене. (DOMO — Beilen.—), Polytechn. tijdschr., 1956, A11, № 21—22, 453—457 (голл.)

10407. Новый молочный завод в Хультсфреде. — (Det nya mejeriet i Hultsfred.—), Mejeritekn. medd., 1956, 17, № 4, 78—81 (швед.)

10408. Новый молочный завод в Сунна [Швеция]. — (Sunnan nya mejeri.—), Svenska mejeritidn., 1956, 48, № 36, 479—480, 483—484, 487—488 (швед.)

10409. Новый молочный завод в Филиппстаде. — (Nytt mejeri i Filipstad.—), Svenska mejeritidn., 1956, 48, № 34, 449—451 (швед.)

10410. Научно-исследовательский институт мясной промышленности в Роскильде. Скедт (Slagterierne forskningsinstitut i Roskilde. Skjöldt O.), Kyltekn. tidskr., 1956, 15, № 4, 42—44 (дат.)

10411. Применение бактерицидных ультрафиолетовых лучей для сохранения мяса. Вилген (De toepassing van de klemdodende ultraviolette straling bij de vleesbewaring. Wilgen J. van), Tijdschr. diergeneeskunde, 1956, 81, № 13, 595—615 (голл.)

Описаны типы УФ-ламп, их физич. характеристика и бактерицидное действие и аппаратура для облучения мясopодуктов. Приведены теоретич. основания для оценки влияния облучения мяса на его стойкость в процессе хранения. Библ. 11 назв. Г. Новоселова

10412. Изменение естественных потерь мяса при охлаждении. Головкин Н., Шаган О., Алямовский Н., Мясная индустрия СССР, 1955 № 6, 11—15

Исследован процесс охлаждения мяса и предложен метод определения усушки его при этом. Исходя из анализа теплового баланса и теории регулярного режима охлаждения, считают, что замедление скорости усушки мяса при охлаждении происходит по экспоненциальному закону:

$$U = U_n e^{-mg\tau}$$

где:  $U$  — скорость усушки в любой момент охлаждения в г/час;  $\tau$  — время охлаждения в час;  $U_n$  — начальная скорость усушки при  $\tau = 0$ ;  $mg$  — постоянная, характеризующая процесс усушки, темп усушки. Величина усушки в любой момент охлаждения определяется ур-нием:

$$g = U_n / mg [1 - e^{-mg\tau}]$$

Проведены опыты охлаждения мясной четвертины весом 34,65 кг и отдельно мускула глотеус весом 1,297 кг при т-ре воздуха 2°, относительной влажности 95% и скорости движения 0,1 м/сек. Найдено, что для четвертины  $mg = 0,1266$ , для мускула глотеус  $mg = 1,2254$ . Установлено наличие хорошего согласования расчетных данных с опытными. При эксперим. проверке на промышленных отрубях расхождение расчетных величин усушки с фактич. лежит в пределах 2—3%. При определении естественных потерь мяса, охлаждаемого в различных технологич. условиях, рекомендуется во время опытного наблюдения производить три взвешивания, когда т-ра в центральном слое мяса находится в пределах 30—15°; по двум изменениям величины усушки  $g_1$  и  $g_2$  за время  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , где  $\tau_2 = 2\tau_1$ , составить систему ур-ний и находить  $mg$  и  $U_n$ , после чего по основному ур-нию определять усушку для любой продолжительности охлаждения  $\tau$ . Установлена зависимость между  $mg$  и темпом охлаждения  $m$  (РЖХим, 1956, 41791):

$$mg = 1,36 m + 0,0067$$

Величина  $U_n$  не является постоянной для различных объектов охлаждения и зависит от температурного перепада, геометрич. формы и физ. характеристики мяса. Исследовалось влияние скорости движения воздуха при охлаждении на потери веса мяса, а также зависимость



между величинами усушки при охлаждении и 2—3-суточном хранении.

Г. Любовский  
10413. Быстрое замораживание и плотная упаковка предупреждают потемнение поверхности тушек птицы. Есселен, Левин, Пфлуг (Fast freeze, tight pack guard poultry surface color. Esselen W. B., Levine A. S., Pflug I. J.), Food Engng, 1955, 27, № 7, 99 (англ.)

Проведены опыты быстрого замораживания битой птицы при  $-23$  и  $-40^\circ$  с усиленной циркуляцией воздуха, в плотно пригнутой, влагонепроницаемой, вакуумизированной упаковке. Метод способствует сохранению светлой окраски поверхности тушек независимо от т-ры ошпаривания их перед опечкой. В дальнейшем светлая окраска поверхности хорошо сохраняется в течение восьмимесячного хранения при  $-23^\circ$ .

И. Гутин  
10414. Рассолы для посола мяса. I. Бактериальные и химические изменения, происходящие в быстро созревающих рассолах ограниченного срока применения. II. Бактериальные и химические изменения, происходящие в кислых рассолах для многократного длительного применения. III. Общая классификация. Хорнси, Маллоуз (Beef-curing brines. I. Bacterial and chemical changes occurring in rapidly developing short-life brines. II. Bacterial and chemical changes occurring in a long-live, acid brine. III. General classification. Horsey H. C., Mallows J. H.), J. Sci. Food and Agric., 1954, 5, № 12, 573—583; 1955, 6, № 11, 705—715 (англ.)

I. В 5 порций рассола, содержащих 1790 г соли ( $\sim 97\%$  чистоты), 53 г продажного  $\text{KNO}_3$  ( $\text{KNO}_3 < 100\%$ ), 21 г спец. 21, 21 г коричневого сахара и 6,8 л водопроводной воды, помещали по куску весом  $\sim 1,8$  кг говяжьего мяса, не содержащего жира (из ссека), и выдерживали 4 дня при  $9-11^\circ$ . В каждой порции рассола солили последовательно по 10 и более порций мяса до развития в рассоле постороннего запаха. После посола каждой порции мяса в рассол добавляли соль и нитрат до первоначального кол-ва. В рассоле происходило увеличение числа бактерий, главным образом галофильных грамотрицательных палочек *Achromobacter*, сопровождавшееся понижением окислительно-восстановительного потенциала и восстановлением нитрата до нитрита и в дальнейшем, при достаточном понижении потенциала, до газообразного  $\text{N}_2$  и свободной щелочи, что вызывало повышение pH. При восстановлении нитрата молочная к-та мяса окислялась до  $\text{CO}_2$ . После использования молочной к-ты наличие большого числа бактерий при низком потенциале и высоком pH вызывало развитие постороннего запаха в результате декарбоксилирования аминокислот. Разложения белка не наблюдалось.

II. Установлено, что рассолы ограниченного срока применения, изготовленные по вышеприведенной рецептуре, в процессе посола мяса могут приобретать свойства рассолов для многократного длительного применения, обладающих кислой р-цией. В таких рассолах грамотрицательные палочки *Achromobacter*, способствующие образованию нитрата и окислению молочной к-ты, вытесняются грамположительными микрококками, не обладающими ферментами, необходимыми для окисления лактата и восстановления нитрата. Окислительно-восстановительный потенциал этих рассолов остается сравнительно высоким, происходит накопление молочной к-ты и повышение кислотности, развивается коричневая окраска, типичная для метгемоглобина. Такой рассол может служить в течение неограниченного времени, но при посоле дает продукт худшего качества.

III. В дополнение к двум видам бактерий, характерных для двух типов рассола, найден третий вид бак-

терий — грамположительные кокки, иногда развивающиеся в рассолах. Эти бактерии восстанавливают нитрат только до нитрита, иногда сопутствуют грамположительным микрококкам в старых кислых рассолах. В зависимости от характера микрофлоры рассолы классифицируют следующим образом: рассолы типа А, содержащие грамотрицательные палочки *Achromobacter*, рассолы типа В, содержащие грамположительные микрококки, и рассолы типа С, содержащие грамположительные кокки, иногда сопутствующие грамположительным микрококкам, иногда доминирующие. Наибольшее значение имеют первые два типа рассолов.

Г. Новоселова  
10415. Химический контроль в мясной промышленности. О цел (Controlul chimic in industria preparatorilor de carne. Oțel Ion), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1956, № 7, 6—8 (рум.)

10416. Совместимость аскорбиновокислого натрия и нитрита натрия в посоловых смесях для мяса. Холленбек, Монахан (Compatibility of sodium ascorbate and sodium nitrite in meat curing mixtures. Hollenbeck C. M., Monahan R. M.), Food Technol., 1955, 9, № 12, 624—626 (англ.)

Изучена допустимость совместного присутствия аскорбиновоекислого натрия (I) и Na-нитрита (II) в посоловых смесях в зависимости от pH, конц-ии соли, т-ры и других факторов. В сухой смеси при хранении на холоду допустимо совместное присутствие этих в-в. В р-рах или увлажненных смесях скорость взаимодействия между I и II зависела от конц-ии ингредIENTов, pH и т-ры. В рассолах с высоким содержанием соли при pH  $6,5-7,0$  и хранении на холоду происходила очень медленная р-ция между I и II, при повышении кислотности и т-ры р-ция ускорялась.

Г. Новоселова  
10417. О значении сахара при посоле мяса. Линденнау (Wirkung Zucker geschmacksverbessernd? Lindenau Bernhard), Vieh- und Fleischwirtschaft., 1956, № 8, 189 (нем.)

На основании практики утверждается, что добавление сахара при посоле мяса и приготовлении колбасного фарша не ускоряет процесса покраснения мяса, но значительно улучшает его вкус.

А. Емельянов  
10418. Содержание азота в обезжиренной свинине. Маршалл (The nitrogen content of lean pork. Marshall C. R.), Analyst, 1955, 80, № 955, 776—778 (англ.)

При расчете содержания мяса в фарше свиных колбас по азоту обезжиренной свинины с использованием на основании работ Джексона и Джонса коэфф.  $100/3,3$  (Jackson F. W., and Jones O., Ibid., 1932, 57, 562) получали заниженные данные по сравнению с рецептурой. Для выяснения причин расхождения провели проверку распределения азота в мышечной ткани свиной полутуши весом 34,5 кг без головы. Полутушу расчленили на принятые в производственной практике отрубы, удаляли излишний жир, взвешивали и мелко измалывали на мясорубке. Для каждого отруба определяли содержание жира, воды, азота. В среднем для полутуши содержание азота (в пересчете на обезжиренное мясо) получили 3,39% против 3,6% по Джексону и Джонсу. Для другой полутуши (ирландская свинина) оно составило 3,43%. В нескольких полутушах анализы подвергались только лопатки и филейная часть. Средний процент азота в них (соответственно 3,35 и 3,65%) также оказался меньше, чем получали для аналогичных отрубов Джексона и Джонса. Расхождения могут объясняться изменениями методов откорма свиней за последние годы, а также особенностями пород.

Г. Любовский  
10419. Нежелательное изменение цвета ветчины, вызываемое желатиной. Косовская (Dégradation

de la couleur des jambons causée par la gélatine. K o s e w s k a L.), Rev. conserve France et Union franc, 1956, 11, № 4, 65, 67—68, 70 (франц.)

Проведено сравнение образцов датской, бельгийской и польской желатины по их хим., бактериологич. и физ.-хим. свойствам. Установлено, что применение датской и бельгийской желатины в произ-ве консервированной ветчины вызвало изменение светло-розовой окраски в темно-красную с оранжевыми и буроватыми оттенками, напоминающими по внешнему виду ржавчину. Эти образцы желатины отличались от желатины польского произ-ва большей продолжительностью растворения (12,3 мин. против 4 мин.) и набухания (26,5 мин. против 4,5 мин.). Эти отличия признаны причиной поверхностных изменений ветчины (высыхание и сморщивание) и ее цвета. В. Грживо

10420. О необходимости бактериологического исследования приностей, применяемых в производстве мясных продуктов. Ш ю ц (Bakteriologische Untersuchungen der Gewürze erforderlich. Schütz R.), Fleischermeister, 1956, 10, № 1, 13 (нем.)

10421. Необходимый режим изготовления мясных прижарок для предупреждения пищевых отравлений, вызываемых бактериями *Salmonella*. Миллер, Рамеден (Contamination of meat pies by *Salmonella* in relation to baking and handling procedures. Miller A., A., Ramsden F.), J. Appl. Bacteriol., 1955, 18, № 3, 565—580 (англ.)

10422. Оценка качества яиц. Янкович (Ispitivanje kokošjih jaja. Janković Aleksandar), Technika, 1955, 10, № 3, 436—438 (серб.; рез. англ.)

Описаны органолептич., хим. и физ. методы оценки качества яиц и способы хранения. Т. Чегнова

10423. Пастеризация яиц. Уотс, Воссер (The pasteurization of commercial eggs. Watts P. S., Vawser E. L.), Austral J. Appl. Sci., 1955, 6, № 2, 255—260 (англ.)

Яйца высшего сорта с грязной скорлупой мыли в холодной воде без добавления дезинфицирующих или моющих средств, выдерживали 1 час при 40° и помещали в водяную баню с дистилл. водой при т-ре 61,5 или 64,0° на 90 или 120 сек. или при 63° на 90, 120 и 180 сек., затем подсушивали на проволочных решетках над электр. радиаторами. Пастеризованные яйца хранили на холоду в течение 10, 20, 30, 60, 90 и 120 дней, в каждом случае с последующим хранением при 22° в течение 10 и 20 дней. В контрольной партии кол-во испорченных яиц составляло ~60%. В опытных партиях кол-во их составило 0,42—10,63%. Наиболее эффективной оказалась обработка яиц при 63° в течение 120 и 180 сек., после хранения яиц, обработанных этим способом, кол-во брака составляло <1%. И. Гутин

10424. Сохранение качества яиц путем пастеризации и термостабилизации. Д ж а й л е (The keeping quality of eggs with special reference to pasteurisation and thermostabilisation. Giles D. K.), Egg and Fowl., 1956, 8, № 12, 19—20 (англ.)

Кратко рассмотрены причины порчи яиц и методы их сохранения. Пастеризация, при которой яйца подвергаются воздействию сравнительно высокой т-ры в течение непродолжительного времени, не является эффективным методом предупреждения порчи яиц в скорлупе, но такая обработка может быть применена к яйцам, освобожденным от скорлупы, для уничтожения патогенных бактерий. Термостабилизация состоит в погружении яиц в скорлупе в воду, ванну со строго регулируемой т-рой. Яйца оставляют в такой ванне до прогревания всего яйца. При такой обработке убиваются и зародыш. С. Светов

10425. Способ различия чистых яиц от мытых методом определения электропроводности. II. Испытания

в производственных условиях. Хиксон, Стюарт (Detection of washed eggs by conductivity measurements. II. Field teting. Hixon R. R., Stewart G. F.), Food Technol., 1954, 8, № 9, 422—424 (англ.)

Обследованы 550 штук мытых и 500 штук немых яиц с 20 калифорнийских ферм. Измерения электропроводности проводили при 15 в. Электроды приводили в соприкосновение со скорлупой, помещая между ними каплю дистилл. воды. Через 30 сек. записывали показания амперметра. Для каждого яйца делали 2 измерения при разных положениях электродов. Для мытых яиц показания в среднем составляли 0,1981 ма, для немых 0,3078 ма. Часть I см. РЖХим, 1956, 49290. Г. Новоселова

10426. Выбор необходимого размера оборудования для охлаждения яиц. — (Choosing proper size refrigeration equipment important in egg cooling.—), Agric. News Letter, 1956, 24, № 3, 54—55 (англ.)

Для охлаждения яиц на птицеводческих фермах в жаркую погоду рекомендуется устройство отдельных помещений, охлаждаемых при помощи специальной установки. Оптимальное т-ра охлаждения 12,8—15,5°. Приведена таблица размеров помещения и характеристика установки для различного кол-ва кур (от 1500 до 10 000 шт.) из расчета ежедневной носки 60% кур и 2 отгузок яиц в неделю. Относительная влажность помещения должна быть в пределах 75—85%. С. Светов

10427. Трепка. Каттинг (Cod—the beef of the sea. Cutting C. L.), Food Manufacture, 1955, 30, № 1, 11—15 (англ.)

Изложена история и современное состояние способов лова и консервирования трески. См. РЖХим, 1956, 80136. Г. Новоселова

10428. Пищевые отравления, вызванные рыбой и рыбными продуктами. Ш у а н, Ли стон (A review of food poisoning caused by fish and fishery products. Shewan J. M., Liston J.), J. Appl. Bacteriol., 1955, 18, № 3, 522—534 (англ.)

Обзор. Библ. 52 назв. Н. Г.

10429. Изучение процесса порчи водных промысловых. XIV. Сравнительное изучение порчи различных видов рыб (2). XV. Сравнительное изучение порчи целой рыбы, филе, измельченной и вареной рыбы. Симидзу, Хибиги (水産物の腐敗に関する研究. XIV. 魚種による腐敗の相違. 2. XV. 丸, 切身, 換肉, 變性肉の腐敗の比較. 清水亘, 日引重幸), 日本水産学会誌, Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fisheries, 1954, 20, № 4, 302—304; № 5, 388—391 (япон.; рез. англ.)

XIV. Изучен процесс порчи измельченной мышечной ткани различных видов рыб. Измельченная рыба портится скорее целой рыбы. Ранее установлено, что макрель портится быстрее камбалы, вызывая иногда отравление птомаинами. При хранении измельченной мышечной ткани этих рыб в равных условиях различия в составе продуктов распада не обнаружено, поэтому различную скорость порчи этих рыб можно объяснить особенностями физ. свойств их мышечной ткани. Аналогичная картина порчи наблюдалась для измельченных сардин и скумбрии. Незначительные колебания в содержании гистамина в зависимости от срока с момента улова рыбы до закладки образцов на хранение обусловлены заражением рыбы бактериями. В зимний период кол-во образующегося в рыбе гистамина незначительно, в остальные времена года оно больше, что зависит от более активной деятельности бактерий в теплое время. При хранении крабов образуется большое кол-во летучих оснований и лишь следы гистамина.

XV. Установлено, что целая рыба портится медленнее, чем изготовленное из нее филе, однако при неболь-

шом размере рыбы разницы в скорости порчи целой рыбы и филе не обнаружено. Степень порчи рыб малого размера находится в прямой зависимости от нежности их мышечной ткани. Разница в скорости порчи измельченной рыбы и рыбы, сваренной при сравнительно низкой т-ре (денатурация мышечной ткани), весьма незначительна. Очевидно степень порчи измельченной рыбы не зависит от нежности ее мышечной ткани. Часть XIII см. РЖХим, 1957, 6730.

**10430. Жесткость вареного мяса кальмара Такахаеи, Такаэй (イカ煮熟肉の「かたさ」について. 高橋孝雄, 竹井誠), Япония, Япония суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fisheries, 1955, 20, № 11, 1015—1019 (япон.; рез. англ.)**

Изучена возможность уменьшения специфич. жесткости мяса кальмара (*Ommastrephes sloani pacificus*), являющегося в Японии одним из важнейших источников белка. Жесткость мяса до и после варки оценивали на основании прочности при растяжении ( $F$ ), удлинения при разрыве ( $r$ ) и модуля упругости ( $E$ ) проб мяса, вырезанных вдоль мускульных волокон. При варке мяса в воде в течение 1 часа эти показатели повышались по сравнению с сырым мясом. Кипячение мяса в течение 1 часа в р-рах 10 М мочевины, 0,1 М Na-соли β-нафталинсульфокислоты, фосфатном буфере (рН 8), боратном буфере (рН 10), 0,10 М молочной к-те и 0,001N HCl снижало  $F$  и  $r$ , но повышало  $E$ , особенно при кипячении в 10 М р-ре мочевины и боратном буфере. При варке мяса при 108—109° в течение 1 часа в дистилл. воде или 3,5%-ном р-ре NaCl  $F$  и  $r$  понижались (особенно в воде), а  $E$  не изменялся. При обработке мяса паром при 108—109° в течение 1 часа все измеренные показатели почти не изменялись.

**10431. Вопросы экономики и технологии хранения рыбы. Марсили, Корра (Nuovi aspetti economici e tecnologici della conservazione del pesce. Marsili Sante, Corra Franco), Freddo, 1955, 9, № 6, 7—9, 11—13 (итал.)**

**10432. Связь между количеством летучих оснований и показателями органолептической оценки рыбы при хранении во льду. Эренберг, Шуан (Volatile bases and sensory quality-factors in iced white fish. Ehrenberg A. S. C., Shewan J. M.), J. Sci. Food and Agric., 1955, 6, № 4, 207—217 (англ.)**  
В 3 партиях трески, выловленной в разных районах и хранившейся во льду в однородных условиях, проверяли соотношение между органолептич. (внешний вид, вкус, запах) и хим. показателями качества (содержание триметиламина и общего кол-ва летучих оснований) в зависимости от сроков их хранения. Установлено, что показатели органолептич. оценок находятся примерно в линейной зависимости от логарифмич. величин хим. показателей, хотя эта зависимость и различна для каждой из 3 партий трески. Выведены эмпирич. ф-лы зависимости содержания триметиламина и общего кол-ва летучих оснований от сроков хранения для 3 партий рыбы, а также ф-лы, определяющие связь вкуса, внешнего вида и запаха трески в сыром и вареном виде с временем ее хранения. В итоге даны эмпирич. ф-лы, связывающие органолептич. и хим. показатели всех 3 партий трески. Напр., для трески, выловленной в районе Шпицбергена, выведена ф-ла: запах сырой рыбы (по 10-балльной шкале) + 0,36·10 lg (1 + кол-во триметиламина в мг азота в 100 мл экстракта из рыбы трихлоруксусной к-той) = 10,1. Для перехода на органолептич. показатель внешнего вида 10,1 умножается на 0,7. А. Емельянов

**10433. Замораживание пищевых продуктов. Като (冷凍食品の最近の傾向 加藤舜郎), 冷凍, Рэйто, Refrigeration, 1956, 31, № 339, 49—53 (япон.)**

Рассмотрены вопросы, связанные с замораживанием и хранением рыбопродуктов. Г. Н.

**10434. Новые виды замороженных продуктов. Идзима (我國に於る新しい冷凍食品. 飯島勝司), 冷凍, Рэйто, Refrigeration, 1955, 30, № 336, 111—116 (япон.)**

Описание процесса обработки, упаковки и замораживания съедобных моллюсков, трепанга, крабов и др. Г. Н.

**10435. Замороженные продукты для экспорта. Такахаеи (輸出冷凍食品に就いての回想. 高橋千里), 冷凍, Рэйто, Refrigeration, 1955, 30, № 336, 21—29 (япон.)**

Рассматриваются вопросы, связанные с замораживанием съедобных моллюсков, тунца, лягушек, мидий, печени рыб, а также яиц. Г. Н.

**10436. Предохранение рыбы от порчи путем замораживания и глазурирования. Опперт (Frischhaltung von Fischen durch Gefrieren und Glasieren. Oppert G.), Kältetechnik, 1954, 6, № 10, 274—278 (нем.)**

Проведена серия опытов замораживания рыбы различных видов и размеров в низкотемпературном шкафу при т-ре испарения —35°. Т-ра в центре рыбы достигала —25° через 1,5—6 час., в зависимости от толщины рыбы. Для получения хорошего слоя глазури т-ра рыбы в центре должна быть не выше —25°; после повышения т-ры в результате глазурировки на 10° она остается достаточно низкой (—15°). Целесообразно применять кратность погружения от 1 до 3 и длительность, соответственно, от 4 до 12 сек. Для помещения оптимальная т-ра —5°. Глазурирование рекомендуется производить в пресной воде; при солевой воде соль диффундирует внутрь рыбы и ухудшает ее качество. Г. Деэнт

**10437. Перевозка экспортируемой мороженой рыбы. Юга (輸出冷凍魚の輸送. 弓削三郎), 冷凍, Рэйто, Refrigeration, 1955, 30, № 336, 92—103 (япон.)**

**10438. Замораживание рыбы в альгинатном желе. Ульсен (Freezing fish in alginate jelly. Olsen A. I.), Food Manufacture, 1955, 30, № 7, 267, 268—270, 285 (англ.)**

Для предохранения жирных рыб от окислительного прогоркания разработана и применяется в промышленном масштабе способ контактного замораживания сельди, макрели, сардин и креветок, предварительно обработанных так называемым р-ром Протана, содержащим альгинаты, некоторые соли и разб. к-ту. Образующееся желе заполняет все пустоты при укладке рыбы в картонные коробки и, обволакивая рыбу со всех сторон, предупреждает ее окисление. Кроме того, рыба в желе не высыхает, а при дефростации желе размораживается быстрее рыбы, и ее легко отделяют от желе. Добавляемые соли распределены равномерно и не скопляются на поверхности рыб. Скорость замораживания увеличивается на 20—25%. Качество замороженной в желе рыбы сохраняется лучше и дольше при хранении на холоде, чем при обычном замораживании. В 1955 г. в Норвегии заморожено этим способом 1,800 т филе макрели, свежей и солевой сельди и большое кол-во китового мяса, креветок и пр. А. Емельянов

**10439. Мороженные устрицы. Мортон, Дайер (Frozen oysters. Morton Margaret L., Dyer W. J.), J. Fish. Res. Board Canada, 1956, 13, № 1, 47—51 (англ.)**

Изучено изменение качества в процессе хранения устриц без раковины, быстро замороженных воздушным способом при —23°, в сравнении с медленным замораживанием при —12° в течение 15 час. Медленное замораживание и хранение при —12° приводило к ухудшению качества и значительно потемнению мяса. Быстрое замораживание позволяет сохранять устрицы в течение 9 месяцев. Дана рецептура приготовления вареных и тушеных устриц для дегустиации.

Л. Кондратьева



10440. Проблема экспортирования замороженных съедобных лягушек и радужного лосося. Като (食用蛙とニジマスの冷凍輸出に於ける問題. 加藤舜郎), 冷凍, Рэйто, Refrigeration, 1955, 30, № 336, 68—77 (япон.).

10441. Исследования влияния нитритного льда на стойкость и качество балтийской трески. Боровик, Фишер, Островский, Тшененицкий (Badania nad wpływem lodu azotynowanego na trwałość i jakość dorsza bałtyckiego. Borowik Józef, Fischer Ewa, Ostrowski Stanisław, Trzęsiński Piotr), Przem., przemyśle, 1956, 10, № 7, 282—283 (польск.; рез. рус., англ.).

Нитритный лед продлевает состояние свежести рыбы на 24—48 час. в зависимости от сорта рыбы, при этом сразу после улова следует рыбу потрошить и укладывать в лед. При применении нитритного льда, содержащего в среднем 0,1%  $\text{NaNO}_2$ , в соотношении 75 ч. на 100 ч. рыбы при  $t$ -ре  $\sim 10^\circ$  максим. содержание  $\text{Na}$ -нитрита в мясе рыбы колеблется в широких пределах в зависимости от кол-ва нитрита, проникающего из льда в мясо,  $t$ -ры хранения и процесса восстановления  $\text{Na}$ -нитрита.

А. Прогорювич

10442. Производство консервов из крабов *Paralithodes camtschaticus* (Tilesius). Часть I. Скорость разложения мяса крабов бактериями. Часть II. Зависимость между температурой и максимально допустимым сроком хранения мяса крабов в качестве сырья для производства консервов. Таникава, Акиба (On the manufacture of canned crab from *Paralithodes camtschaticus* (Tilesius) I. Velocity of bacterial decomposition of the meat of *Paralithodes camtschaticus*. II. The relation between storing temperature and maximum storing time of *Paralithodes camtschaticus* meat as raw material for canned crab. Tanikawa Eiichi, Akiba Minoru), 日本水産学会誌, Нихон суйсан гаккайши, Bull. Japan. Soc. Scient. Fish., 1955, 21, № 6, 397—401, 402—404 (англ.).

Проведены исследования скорости разложения мяса крабов *Paralithodes camtschaticus* в различных условиях хранения. Проведено опытное хранение при 31 и  $12^\circ$  трех групп образцов: 1) вынутого из панциря и измельченного сырого мяса краба, 2) сырого мяса краба, не отделенного от панциря и 3) вареного мяса. При содержании азота летучих аминов  $>20$  мг% мясо крабов непригодно для произ-ва консервов. При  $\text{pH} > 7$  мясо приобретало неприятный запах.

Л. Кондратьева

10443. Приготовление пасты из копченой кетовой икры. Карлсон (Preparation of a smoked salmon caviar spread. Carlson Clarence J.), Comm. Fish. Rev., 1955, 17, № 1, 13—15 (англ.).

Проведены опыты по изготовлению и хранению пасты из копченой кетовой икры по следующему способу. Замороженную икру оттаивали и погружали на 25 мин. в 95%-ный  $\text{p-p}$  (по солемеру)  $\text{NaCl}$ ; затем после стекания рассола коптили 2,5 час. при  $46,1 - 48,9^\circ$ , охлаждали и расплющивали на дробилке для размола кукурузы; полученную мажеобразную массу протирали через тонкое проволочное сито (16 меш.). Выход жидкости из раздавленной икры 60%. К ней добавляли соль (5% по весу), чеснок, перец. Готовый продукт имел цвет, подобный свежей икре, и мягкий вкус копченой икры; хим. состав (в %): белка 27,6, воды 45,7; зола 10,0; жира 10,1; углеводов 6,6, соли ( $\text{NaCl}$ ) 8,7. Проверкой роста *Clostridium botulinum* на инокулированных образцах пасты при хранении при  $t$ -ре  $\sim 20^\circ$  установлено, что в ней должно содержаться  $\geq 8\%$   $\text{NaCl}$ . Для предупреждения окислительного прогоркания к пасте добавляли 0,04% (по весу) антиоксиданта (смесь бутилового эфира гваякола с бутиловым эфиром крезола в хлопковом масле).

А. Емельянов

10444. Изменения веса рыбных палочек при обжарке. Холстон (Weight changes during the cooking of fish sticks. Holston J.), Comm. Fish. Rev., 1955, 17, № 4, 30—33 (англ.).

Для уменьшения потерь в весе при обжарке в масле рыбных палочек (произ-во которых в США достигло  $\sim 23$  000 т в год) проведены заводские опыты, в которых определялась величина потерь в зависимости от времени варки,  $t$ -ры масла, состава панировочных материалов, от времени пользования маслом для обжарки. При увеличении времени обжарки  $>1$  мин. потери в весе рыбных палочек возрастают почти в линейной зависимости от времени обжарки. Влияние  $t$ -ры масла при обжарке в пределах  $182 - 207^\circ$  относительно невелико. Панирование рыбы в сухарях дало большие потери в весе при обжарке, чем при применении торговых панировочных смесей из пшеничного зерна. Установлено также, что в свежем хлопковом масле рыбные палочки впитали 8%, а при обжарке в старом масле 9,5%.

А. Емельянов

10445. О некоторых факторах, влияющих на цвет рыбных палочек. Холстон (Some factors affecting the color of fish sticks. Holston H.), Comm. Fish. Rev., 1955, 17, № 1, 11—13 (англ.).

Исследовалось влияние условий обжарки рыбных палочек в масле на их окраску. Цвет образцов определяли визуально по 10-балльной шкале. Вледно окрашенный продукт, мало отличающийся от сырого, оценивался 1 баллом; темно окрашенный, но еще не обуглившийся, 10 баллами. Обжарку вели при различных  $t$ -рах ( $182 - 207^\circ$ ) и в течение разного времени (0,75—3 мин.). Установлено, что с повышением  $t$ -ры масла требуется меньше времени для получения темно-окрашенных палочек. Напр., степень светлости палочек, оцениваемую баллом 7, можно получить как при обжарке в течение 2,5 мин. при  $182^\circ$ , так и в 2 мин. при  $190,6^\circ$  и в 1,25 мин. при  $207^\circ$ . Приведены данные о влиянии на окраску палочек панировочных смесей, а также свежего и старого масла, в котором производят обжарку.

А. Емельянов

10446. Определение при помощи нового метода воды, выделяемой при варке морским окунем и устрицами. Сьюмеруэлл (Determination of cook drip in Pacific ocean perch (*Sebastes alutus*) and Pacific oysters (*Ostrea gigas*) by use of a new method. Sumnerwell William N.), Comm. Fish. Rev., 1955, 17, № 3, 18—21 (англ.).

Исследован новый метод колич. определения воды, выделяемой при варке рыбой и устрицами, в качестве критерия их свежести. Куски морского окуня длиной  $\sim 25$  мм или извлеченные из раковин 2—3 устрицы помещали в банки с сетчатым вторым дном, в крышках которых имелось 2 отверстия — для термометра и стеклянной трубки. Варку вели при прогревании внутренней части продукта до  $\sim 66^\circ$ . По окончании варки определяли кол-во воды, выделившейся из продукта на две банки. Установлено, что при предварительном оттаивании до варки замороженного окуня выделяется воды на 5% меньше, чем при его варке в замороженном состоянии. В опытах с устрицами найдена прямая зависимость между временем их хранения и кол-вом влаги, выделяемой при варке; приrost последнего особенно значителен после 12 дней хранения при  $1,1^\circ$ , совпадающая с появлением кислого запаха. Устрицы, хранящиеся в замороженном виде при  $-17,8^\circ$ , выделяли больше воды при варке незамороженными, чем когда их варили после оттаивания.

А. Емельянов

10447. Определение жира в рыбной муке. Стэнби, Клегр (Determination of oil in fish meal. Stansby M. E., Clegg Wm.), Comm. Fish. Rev., 1955, 17, № 5, 16—19 (англ.).

Испытан метод быстрого определения жира на 2 различных образцах рыбной муки. Навеску 3—5 г хорошо измельченной рыбной муки экстрагируют 80 мл 92%-ного ацетона в аппарате с обратным холодильником в течение 18 час., удаляют р-ритель и определяют кол-во жира.

А. Емельянов  
10448. Сравнительное изучение образцов рыбной муки из отходов пикши. Карвер (A comparative study of fish meals made from haddock offal. Carver Joseph H.), *Commerc. Fisheries Rev.*, 1954, 16, № 12, 14—16 (англ.)

Приводятся данные по выходу и хим. составу рыбной муки из внутренностей и обрезков пикши — отходов при изготовлении филе, при разных способах изготовления в лабор. и заводском масштабе.

А. Емельянов  
10449. Полностью использовать сырые крабokonсервной промышленности. Губарь С. Е., *Рыб. х-во*, 1956, № 5, 46—50

Предлагается использовать для переработки отходы от разделки крабов, составляющие 70—75% к весу сырья. Из мяса клешневых ног можно изготовить дополнительно 4400 тыс. физических банок консервов. Проведены опыты по переработке отбракованного крабового мяса на сушеную крупу и сухое крабовое мясо. Из панциря, когтя, а также некондиционного краба следуют вырабатывать кормовую муку, тук и хитозан.

Е. Леонова  
10450. Сухой белок из малоценной мелкой рыбы.

Ю д и ц а к а А. Н., *Рыбное х-во*, 1954, № 9, 56—59  
Описан способ получения (в полупроизводственном масштабе) сухого белка из малоценной мелкой рыбы (сайки и ерша) различной жирности. Процесс состоит в выделении наиболее полноценных в пищевом отношении белков из сырья и придании этим белкам определенных свойств. Выделение белков проводится обработкой фарша рыб 0,25—0,50%-ным р-ром NaOH и настаиванием 15—17 час. при обычной т-ре, причем мылчаные белки переходят в р-р. Из щел. р-ра белки выделяются уксусной к-той в виде обильных сероватобелых хлопьев, которые декантацией или фильтрованием промываются и отжимаются. Далее из осадка извлекается жир, из тощей рыбы — экстракцией спиртом, из жирной — дихлорэтаном. Для сообщения белку способности растворяться в воде он обрабатывается 1,5—1,6 %-ным р-ром NaOH при 100° в течение 15—20 мин. Р-р нейтрализуется уксусной к-той, осветляется при помощи пергидроля и высушивается. Выход сухого белка в среднем из тощего сырья 13% и сырья средней жирности 8%, из жирного сырья — 7%. Хим. состав сухого белка: влаги 7,90—8,65%, жира — следы, минер. в-в 11,94—12,59%, азотистых в-в 78,76—80,36%. Отходы перерабатываются на кормовую муку, которая может составить 5—10% от веса сырья.

М. Канд  
10451. Содержание красных галофильных бактерий в некоторых сортах соли. Венкатараман, Сринивасан (Red halophilic bacterial content of some common salts. Venkataraman R., Sreenivasan A.), *J. Scient. and Industr. Res.*, 1955, (B—C) 14, № 11, A606—A608 (англ.)

Изучено содержание красных галофильных бактерий в образцах соли из различных районов Индии. Красные галофилы не обнаружены в каменной соли, но в большом кол-ве найдены в образцах морской соли. Наблюдалась определенная зависимость между содержанием Mg и Ca в соли и присутствием красных галофилов. Пробы, отличавшиеся высоким содержанием Mg и Ca, содержали большее кол-во красных галофилов и наоборот. Каменная соль наиболее пригодна для посола рыбы, однако, соль, добываемая в Индии, не пригодна для этой цели вследствие высокого содержания неперерабатываемых в-в (9,6—22,7%).

Г. Новоселова  
10452. Определение моновитриевой соли глутамино-

вой кислоты в приправах для супов и соусов по щелочности золы. Буччи, Амормино (La determinazione del glutammato monosodico nei preparati per brodo per titolazione dell'alcalinità delle ceneri. Bucci F., Amormino V.), *Rend. Ist. super. sanità*, 1956, 19, № 4—5, 298—312 (итал.; реза. англ., нем., франц.)

Исследована щелочность золы большого кол-ва образцов различных пищевых экстрактов (сыра и мяса) для определения средних величин общего содержания щел. соединений и части, приходящейся на моновитриевую соль глутаминовой к-ты. Установлено, что с достаточной точностью для практич. потребностей определение щелочности золы титрованием может быть использовано для подсчета содержания глутамата в приправах для супов и соусов.

А. Емельянов  
10453. Натуральные и синтетические острые вкусовые вещества перца. III, IV. Ньюман (Natural and synthetic pepperflavoured substances (3,4). Newman A. A.), *Chem. Prod.*, 1953, 16, № 11, 413—417; № 12, 467—471 (англ.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 45779 Г. Н.

10454. Об устойчивости пряностей при выпечке мучных кондитерских изделий. Ротц (Über die Backbeständigkeit von Gewürzen. Rotz A.), *Brot und Gebäck*, 1956, 10, № 7, 155—156 (нем.)

Исследовались потери ароматич. летучих в-в, вводимых в тесто с пряностями (кардамон, кориандр, мускатный орех, тмин, гвоздика, ваниль, корица) при выпечке кондитерских изделий, путем окисления дистиллата летучих в-в сернистым хромом и последующим йодометрич. титрованием. Установлены значительные различия в устойчивости отдельных пряностей, а также большое влияние рецептуры и вида печения на величину потерь. Очень большие потери (64—100%) найдены при добавлении кориандра, кардамона, ванили и мускатного ореха в изделия без добавления жира или содержащие жир в небольшом кол-ве (пряники, бисквитное печенье). Потери ароматич. в-в гвоздики и тмина оказались значительно меньше (25—33%). В вафлях обнаружено 70% потерь ароматич. в-в тмина, что объясняется высокой т-рой их выпечки. Присутствие в тесте жира, яиц и яичного желтка снижает кол-во потерь; однако, для большинства пряностей их не удалось снизить <40%.

А. Емельянов  
10455. Экстракты пряностей. Рёйе (Aromen. Ruys A. H.), *Tidsskr. hermetikind.*, 1955, 41, № 6, 253—256 (нем.)

Современная технология дает возможность получать экстракты корней, трав и пряностей, употребляемых для приправы пищевых продуктов. Они должны удовлетворять следующим требованиям: 1) содержать ароматич. в-ва, отвечающие соответствующему набору, 2) равномерно распределяться в массе, в которую заданы, 3) возможно меньше изменять цвет продукции, 4) сохранять постоянство состава и концентрации, 5) не обсеменять микроорганизмами конечный продукт, 6) не повышать заметным образом стоимости продукта, 7) быть устойчивым при хранении и по возможности сообщать это свойство продукции, 8) не содержать побочных продуктов, которые могли образоваться в процессе экстракции.

В. Мазюкович  
10456. Сорбиновая кислота как фунгистатическое средство для пищевых продуктов. V. Устойчивость сорбиновой кислоты к окислению. VI. Метаболическое разложение сорбиновой кислоты в сыре плесенью и механизм торможения плеснеения. Мелник, Лакман, Гудинг (Sorbic acid as a fungistatic agent for foods. V. Resistance of sorbic acid in cheese to oxidative deterioration. VI. Metabolic degradation of sorbic acid in cheese by molds and the

mechanism of mold inhibition. Melnick Daniel, Luckmann Frederick H., Gooding Chester M., Food Res. (Chicago), 1954, 19, № 1, 33—43, 44—58 (англ.)

V. Сорбиновая к-та (I) на воздухе окисляется с образованием перекисей и альдегидов, подобно полиненасыщ. жирным к-там, встречающимся в пищевых жирах. Показано, что атмосферное окисление не является причиной исчезновения I, мигрировавшей из оберточного материала в сыр. При хранении сыра в бумаге, опыленной I, в течение 6 недель при 25° не наблюдалось окисления I, полиненасыщ. к-ты сыра также не окислялись. Установлено, что I в обычном упаковочном материале или опыленной ею обертке, хранящейся в рулонах, устойчива к окислению и не улетучивается.

VI. Показано, что исчезновение I из сыра при односторонней упаковке его в материал, обработанный I, связано с миграцией ее в сыр в последующим метабол. окислением плесенью. Механизм действия I как ингибитора плесени объясняется тем, что при использовании ее плесенью в качестве источника углерода происходит торможение системы, дегидрогеназ плесени. Неэффективность I как ингибитора для сыра, выработанного без соблюдения санитарных условий, объясняется обилием в таком сыре плесени. Вследствие значительного развития в сыре ферментных систем, превращение I происходит с недостаточным торможением дегидрогеназ. Часть IV см. РЖХим, 1957, 6650. А. Годель

10457. Упаковочный материал для пищевых продуктов. Кимура (食品包装, 木村欣一),プラスチック, Пласутикуссу, Japan Plastics, 1955, 6, № 11, 1—3 (япон.)

Рассмотрены свойства пленок из полиэтилена с точки зрения применения для упаковки пищевых продуктов. Г. Н.

10458. Пищевые аэрозоли. Грехэм (Food aerosols. Graham Earl), Soap and Chem. Specialties, 1956, 32, № 3, 143—145, 195 (англ.)

Краткий очерк задач, стоящих перед пром-стью, по расширению ассортимента «пищевых аэрозолей» — полужидких пищевых продуктов в спец. сосудах, в которых они находятся под давлением инертных газов, содержащихся над их поверхностью и частично в них растворенных. Приведены: а) рецептура, состав газов и схема операций при упаковке в виде аэрозоля взбитых сливок, б) относительные величины вязкостей для некоторых продуктов, в) диаграммы давления газов, применяемых при упаковке сливок, и давления смеси фреонов; дан рисунок нового вида упаковки для случая, когда газ и продукт не соприкасаются друг с другом. С. Светов

10459 К. Технология приготовления пищи. Часть I. Химия пищевых продуктов. Яничек (Technologie přípravy pokrmů. Část I. Chemie potravin, Janíček Gustav, Praha, SNTL, 1956, 137 s., il., 10, 50 Kčs) (чеш.)

10460 К. Основные производственные процессы химической и пищевой промышленности. Т. 2. Гигиена и санитария, пастеризаторы, стерилизаторы и автоклавы, центрифуги. Звоничек (Základní operace chemického a potravinářského průmyslu. Díl 2. Hygiena a sanitace, pasteurizátory, sterilizátory a autoklavy, odstředivky. Zvoníček Jan, Praha, SNTL, 1955, 119 str., il., 9, 80 Kčs) (чеш.)

10461 К. Оптические приборы и их использование в пищевой промышленности. Мединец Б. М., Гнидко К. П., М., Пищепромиздат, 1956, 64 стр., 2 р. 20 к.

10462 К. Варка ягод. Манн (Berry cooking.

Mann Gertrude, London, Deutsch, 1954, 72 pp. 7 sh. 6d.) (англ.)

10463 К. Химия и физика молока. Учебник для технических школ и школ мастеров. Анджелиску, Падурек, Фулга (Chimia si fizica laptelui. Manual pentru școli tehnice si tehnice de maștri. Angelescu E., Paduret V., Fulga F. București, 1956, 163 p., il., 3,65 lei) (рум.)

10464 К. Молочная промышленность. Часть II. Технология молочных продуктов. Пейнич (Млекарство. II део. Технологија млечних производа. Пејић Обрен М. Београд, «Научна књига», 1956, XII, 516 стр., ил.) (сербо-хорв.)

10465 К. Молочная промышленность и производство мороженого. Справочник для покупателей. (The buyer's guide to the dairy and ice cream industries, 1954, London, Dairy Ind., 1954, 379 p. 10 sh.) (англ.)

10466 К. Пастеризация молока (Pasteryzacja mleka. Tum. z franc. Warszawa, Wydawn. Przem. Lekkiego i Spozywezc., 1956, 194, 2 nrb., s., 14,30 zł.) (польск.)

10467 К. Технология колбасного производства. Том 2. Конников А. Г., Кириллов В. Г. (Technologie masné výroby. Díl 2. Konnikov A. G., Kirillov V. G. Z. ruš. Praha, SNTL, 1956, 250, (2), s., il., 22,50 Kčs) (чеш.)

10468 К. Технология переработки рыбы. Андрович, Янежич, Лисац, Младина, Парач (Tehnologija industrijske prerade ribe. Androvic Edvin, Janežić Bogomir, Lisac Hinko, Mladina Vinko, Parac Berislav. Rijeka, Udruga morskog ribarstva Jugoslavije, 1956, 160 str.) (сербо-хорв.)

10469 Д. Химические изменения, связанные с потерей вкуса персиков J. H. Hale в процессе хранения. Ахмед Фарук Абделал (Chemical changes associated with loss of flavor of J. H. Hale peaches during storage. Ahmed Farouk Abdellal Doct. diss. State College Washington, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 5, 662—663 (англ.)

10470 Д. Пути обогащения молочных продуктов витаминами с помощью микроорганизмов. Мелузова Л. А. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ленингр. техн. ин-т холодильн. пром-сти, Л., 1956

10471 Д. О первичной реакции сычужного свертывания молока. Борен (Über die Primärreaktion der Labgerinnung der Milch. Bohren Hansueli.—Diss. phil.-naturw. Bern. 1955, VI, 113, Bl. Maschinen-schr.), Schweiz. Buch. 1955, B55, № 5, 226 (нем.)

10472 Д. Некоторые данные по технологии и ветеринарно-санитарной экспертизе мяса коз. Чеботарев Н. Е. Автореф. дисс. канд. вет. н. Казанск. вет. ин-та, Саратов, 1956

10473 П. Способ изготовления диетического продукта. Мец (Process for the production of a dietetic food. Metz H.). Англ. пат. 734581, 3.08.55

Для изготовления диетич. продукта активные дрожжи тщательно смешивают с аскорбиновой или молочной к-той или природными в-вами, содержащими эти к-ты, до получения смеси с pH в пределах 3,5—7,0. Смесь сбраживают при т-ре, оптимальной для дрожжей, для удаления быстро сбраживаемых сахаров. При сбраживании воздух над смесью вытесняется углекислым газом под давлением, несколько большим атмосферного. К смеси можно добавить провитамины А, напр. в виде деаксантина или биоглич. чистого каротина. Источником аскорбиновой к-ты могут служить фруктовые соки, напр. цитрусовых или облепихи. Подходящим источником для молочной к-ты является сыворог. С. Светов



**10474 П.** Метод и аппарат для пастеризации или стерилизации жидких или полужидких продуктов. Лагуйярр (Method and device for pasteurizing or sterilizing liquid or semi-liquid products. Laguiharre Pierre Robert). Пат. США 2732308, 24.01.56

Пастеризацию проводят в непрерывном закрытом потоке под вакуумом при следующем режиме: жидкость при 15° поступает в камеру предварительного подогрева; отсюда, подогретая до т-ры 45°, она в распыленном виде подается в камеру пастеризации, где острым паром нагревается до 80°, после чего, также в распыленном виде, поступает в испарительную камеру, в которой т-ра ее снижается до 50°. Образующийся в испарительной камере пар отводится в камеру предварительного подогрева. В этих двух камерах, соединенных между собой, создается и поддерживается давление ниже атмосферного. Пастеризованный продукт удаляют из испарительной камеры. Аппарат для пастеризации (или стерилизации) включает следующие элементы: 1) закрытую камеру для предварительного подогрева жидкости; 2) закрытую камеру для пастеризации; 3) трубопровод для перемещения из нижней части 1-й камеры во 2-ю; 4) насос для перекачки жидкости по этому трубопроводу; 5) насадку для распыления жидкости в пастеризационной камере; 6) приспособление для ввода в эту камеру острого пара; 7) закрытую испарительную камеру; 8) трубопровод для перемещения жидкости из нижней части пастеризационной камеры в испарительную; 9) насадку для распыления жидкости в этой камере; 10) вакуум-аппарат для поддержания пониженного давления в камерах для подогрева и испарительной; 11) трубопровод для отвода пара из испарительной камеры в камеру подогрева и 12) средства для отвода обработанного продукта из нижней части испарительной камеры. В камере для подогрева может быть установлена батарея из труб для циркуляции в них поступающей жидкости. Приводятся схематич. чертежи аппарата. С. Светов

**10475 П.** Пищевой состав. Дьёрдь, Кун, Руйус (Food compositions. György Paul, Kuhn Richard, Ruelius Hans W.). [American Home Products Corp.]. Пат. США 2708165, 10.05.55

Патентуется пищевой продукт, состоящий из питательного в-ва, обычно отсутствующего в ростовых в-вах *Lactobacillus bifidus*, и добавки, включающей N-ацетил-α-галактозамин, или хрящ или хондроитин-сульфат. Т. Чегова

**10476 П.** Предохранение от порчи пищевых продуктов, богатых жирами и белками. Никкава (脂肪及び蛋白質に富む食品の變敗防止法. 新川保太郎), Япон. пат. 7181, 7.10.55

Патентуется способ предохранения от порчи пищевых продуктов, содержащих >50% жиров или белков (мясные продукты, сыр, масло, маргарин, майонез, рыба, кремы и т. д.) обработкой их сорбиновой к-той (I), ее солями и эфирами алифатич. ряда. Обработке может подвергаться продукт, а также и упаковочный материал. Способ обработки безвреден для организма и не ухудшает вкусовых достоинств продукта. Пример. В свежий твердый сыр добавляют 0,005—0,01% I и такое же кол-во ее эфира. При 30° в условиях высокой влажности сыр может храниться 18 суток. При покрытии воском упаковочной бумаги для сыра в воск добавляют I и ее этиловый эфир из расчета 0,03 г на 100 см<sup>2</sup> бумаги. Сыр сохраняется в течение 14 суток. В масло или маргарин добавляют 0,007% пропилового эфира I и 0,002% Na-сорбита. Продукт может сохраняться >3 недели. При добавлении в колбасный фарш 0,005% Na-сорбита и 0,005% пропилового эфира I

колбаса сохраняется в течение 11 суток. При добавлении в крем или шоколад 0,008%—0,01% Na-сорбита крем сохраняется 13 суток, а шоколад 4 недели. Рыбу в целом виде обрабатывают р-ром, содержащим 0,01—0,02% Na-сорбита и 0,005—0,01% изобутилового эфира I в течение 20—30 мин. Такая рыба может сохраняться в течение 3 суток. В. Гужавин

**10477 П.** Консервирование пищевых продуктов. Дженнингс (Preservation of foods. Jennings G. M.). Австрал. пат. 200938, 15.03.56

Для предохранения жидких или полутвердых пищевых продуктов, в частности молочных, от вредного воздействия климатич. условий определенный объем их герметически укупоривают в равную по объему упаковку, лишенную или почти лишенную кислорода. Укупоренный продукт нагревают до т-ры >68° при перемешивании в течение 0,5 часа. С. Светов

**10478 П.** Стерилизация консервов. Стимпсон, Андерсон (Sterilizing canned foods. Stimpson Robert H., Anderson James B.). [H. J. Heinz Co.]. Пат. США 2716609, 30.08.55

Консервные банки с продуктом непрерывно движутся через камеру, имеющую сверху на одной стороне отверстие для загрузки и выгрузки продукции. Внутри камеры непрерывно испаряется жидкая неазеотропная смесь три- и тетрагидроксиэтанов с интенсивностью испарения, необходимой для поддержания постоянного объема паров в камере при атмосферном давлении и уд. в. их 4—6 по отношению к воздуху. Пары циркулируют в замкнутом пространстве со скоростью, достаточной для поддержания постоянной т-ры их при циркуляции, причем составные части испаряющейся смеси автоматически и селективно пополняются. Консервные банки и их содержимое нагревается путем конденсации циркулирующих паров при соприкосновении их с банками в течение времени, достаточного для подъема т-ры пищевого продукта до 87—121° и для варки и стерилизации продукта. По выходе из камеры банки охлаждают для прекращения процесса варки продукта. С. Светов

**10479 П.** Способ передвижения и тепловой обработки консервированных продуктов. Рид (Method for the conveying and heat processing of canned materials. Reed Jesse O.). Пат. США 2710260, 17.06.55

Процесс консервирования пищевых продуктов в банках включает: 1) приложение движущей силы к боковой поверхности банок для непрерывного их движения в закрытом канале, наполненном жидкостью; банки движутся вниз при непрерывно увеличивающемся давлении столба жидкости; 2) нагревание части жидкости в этом канале до т-ры выше точки кипения воды при атмосферном давлении, но ниже т-ры кипения воды при давлении, соответствующему давлению в канале для стерилизации банок и их содержимого; 3) последующее охлаждение жидкости в канале за точкой ее наибольшего давления; 4) изменение направления движения банок таким образом, что в дальнейшем банки движутся вверх при постепенно уменьшающемся давлении столба жидкости. С. Светов

**10480 П.** Процесс изготовления растворимых в воде пищевых продуктов из хлебных злаков для детского питания. Кимбалл, Бенсон (Process of making a water-soluble infant cereal food and the resulting product. Kimball Frank T., Benson Reuel A.). Пат. США 2727822, 20.12.55

Патентуется процесс изготовления пищевых продуктов из хлебных злаков, содержащих растворимые в воде минер. в-ва, витамины, углеводы и белки. Водн. смесь тонкоизмельченных зерен нагревают при <70° до частичного завершения их варки, нагревание прекращают до момента начала клейстеризации крахмала. Полученный продукт центрифугируют для отделения не-

перевариваемых и нерастворимых в воде волокнистых частиц от более жидкой части продукта и сушат последнюю для получения из нее пищевого продукта, пригодного для детского питания. С. Светов

**10481 П.** Производство хлебобулочных изделий и ингредиенты для них. Ху п е н (Production of bakery products and ingredients therefor. Н о е в е н L. W. A. V a n d e r). Англ. пат. 691371, 13.05.53

Патентуется ингредиент, способствующий сохранению свежести хлебобулочных изделий при хранении. Он состоит из воды, эмульсии омыленного и неомыленного воска, выпаренной до пастообразного состояния при введении ее в тесто или до порошкообразного состояния при добавлении ее в муку. При изготовлении эмульсии воск частично омыляют кипячением его с водой, р-ром щелочи и затем к полученному продукту добавляют неомыленный воск и эмульгируют в нем. Пример: 160 г пчелиного воска и 320 г воды кипятят 15 мин., добавляют 20—40 мл 1 н. NaOH и продолжают кипячение еще в течение 1—3 час. С. Светов

**10482 П.** Тесто для пирогов и способ его изготовления. Б у ш (Pie dough and method of manufacture thereof. B u s c h E m i l A.). Пат. США 2731350, 17.01.56

Для изготовления теста растирают в определенном соотношении муку, соль и сахар с шортенингом без добавления воды до образования совершенно однородной массы. В приготовленную массу тут же прибавляют остуженную прокипяченную воду и продолжают замес до получения хорошо промешанного теста. Приблизительное соотношение компонентов смеси: мука 2,27 кг, шортенинг 1,25 кг, сахар 113 г, соль 85 г, вода 510 г. Полученное таким образом тесто является готовым к выпечке продуктом, может храниться в водонепроницаемой упаковке в течение длительного времени без порчи и использоваться частями, не затвердевая.

С. Светов  
**10483 П.** Производство заменителя какао-масла. Ямамото Сюнъити, Ямадзакэ, Йокояма. Ито (製菓用カカオ脂類似物の製造法. 山本 啓一, 山崎長孝, 横山武). Исаэри三太陽化學工業株式會社. Taiyo Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha]. Япон. пат. 7582, 19.10.55

Патентуется способ получения заменителя какао-масла, которое при смешивании с натуральным продуктом (какао-масло или коровье масло) почти не изменяет точки плавления последних, а по вкусовому достоинству не уступает натуральному продукту. Лауриновую и стеариновую к-ты смешивают в соотношении соответственно 2—2,5 моля: 1—0,5 моля, причем составляют 2 или более различных смесей. На каждые 3 моля смеси добавляют 1 моль глицерина, размешивают и, нагревая, получают 2 или более глицеридов. Смесь этих глицеридов имеет т. пл. 29,5—35,8°. Патентуемый продукт особенно успешно может быть применен при производстве какао-масла и впоследствии шоколада. Пример: смесь А: 2,3 моля лауриновой к-ты и 0,7 моля стеариновой к-ты; смесь В: соответственно 2,2 моля и 0,8 моля; смесь С: 2,1 моля и 0,9 моля. На каждые 3 моля смеси добавляют 1 моль глицерина, размешивают и нагревают в атмосфере N<sub>2</sub>, постепенно повышая т-ру до 230—250°. После 3 час. нагревания продолжают в вакууме до понижения кислотного числа <0,3. Смеси А, В и С соединяют в соотношении 25:50:25. В. Гужавин

**10484 П.** Метод переработки пульпы цитрусовых плодов. Бердик (Method of processing citrus pulp. B u r d i c k E v e r e t t e M.). Пат. США 2724648, 22.11.55

Предлагается способ обезвоживания пульпы цитрусовых, состоящий в обработке последней безводной аммиаком. При этом часть белков пульпы изменяется. Обработанную аммиаком пульпу экстрагируют

р-рителем, имеющим pH < 7. Затем производят отделение пульпы, обработанной аммиаком, от р-рителя. Видоизмененный белок пульпы используют на корм скоту.

А. Коновов  
**10485 П.** Способ регулирования цвета и вкуса ломтиков жареного картофеля. Ксандер (Method of controlling color and flavor in potato chips. X a n d e r P a u l A.). [Wise Potato Chip Co.]. Канад. пат. 517948, 25.10.55

Ломтики очищ. картофеля погружают в ванну, содержащую SO<sub>2</sub>; затем их промывают водой и погружают в воду, р-р редуцирующего сахара и продуктов гидролиза белков сырого картофеля, после чего высушивают. Концентрация свободного SO<sub>2</sub> в первом р-ре от 0,5 до 5 вес.%, pH ванны 1,5—3,0. Второй р-р содержит 1—3 вес. % редуцирующего сахара и 1—4% продуктов гидролиза белков, pH ванны 5,0—6,5. В продукты гидролиза входят следующие аминокислоты (в весовых процентах ±2%): глутаминовая 26, аспарагиновая 20, глицин 4, аланин 2, лейцин 1, треонин 3, лизин 6, гистидин 15, метионин 6, аспаргин 4, аргинин 6, валин 6, фенилаланин 1. С. Светов

**10486 П.** Способ получения белковых гидролизатов из картофеля и его отходов. Ксандер (Verfahren zur Herstellung von Eiweißhydrolysat aus Kartoffeln und Kartoffelabfällen. X a n d e r P a u l A.). [Wise Potato Chip Co.]. Пат. ФРГ 940983, 29.03.56

Получение белковых гидролизатов из картофеля и его отходов состоит в том, что из размельченного исходного продукта в смеси с водой отфильтровываются твердые части и фильтрат смешивается с гидроксидом щел. металлов (Ca). Выпавший осадок отделяется и содержащиеся в фильтрате белки гидролизуются минер. (соляной) к-той. Гидролизат очищается затем на анионо- и катионообменниках. Очищ. р-р Na-солей аминокислотных к-т в размере от 5 до 15% первоначального их кол-ва, содержащий малую примесь темного гумина, выпаривается и гумин отфильтровывается. Чистый фильтрат концентрируется, давая твердую смесь Na-солей аминокислотных к-т. Пример: 1 кг сырого картофеля размельчается в течение 1 мин. с малым кол-вом воды. Твердые части смеси отделяются на центрифуге, делающей 2500 об/мин. 1 л полученной жидкости смешивается с 5 г тонкоизмельченного CaO в течение 5 мин. Выпавшие сахара отфильтровываются через кизельгур при 21°. Фильтрат гидролизуются 5% (по объему) крепкой HCl. При кипячении (100°) в течение 8 час. с обратным холодильником при pH р-ра 1,3, гумин гидролизуются. Темный гумин отфильтровывается и фильтрат очищается на анионо- и катионообменниках до pH 6,3. В чистом р-ре остаются Na-соли аминокислотных к-т. Р-р упаривается под разрежением при 60° до объема ~15 мл, когда наступает заметная кристаллизация. Смесь высушивается затем в вакууме при 85°, давая приятный на вкус и запах комплекс аминокислотных кислот. Н. Баканов

**10487 П.** Метод изготовления и упаковки десертного мороженого сандо. Бонд (Method of making and packing ice-cream sundaes. B o n d V i r g i l V.). [Portion Pack, Inc.]. Пат. США 2689798, 21.09.54

Мороженое расфасовывают в стаканчики, образуют на его поверхности углубления, заполняемые другим пищевым продуктом и накрывают группу стаканчиков тонким листом с перфорациями, разделяющими лист на ряд индивидуальных крышек так, чтобы линии перфораций проходили между стаканчиками. Мороженое подвергают действию низкой т-ры для затвердения и примерзания к поверхности покрывающего его листа, затем лист разделяют по линиям перфораций на отдельные крышки. Край каждой крышки загибают и плотно прижимают к наружным поверхностям стенок стаканчиков, поворачивая их вверх дном и

вставляя один за другим в виде стопки в контейнер-оправку, который обертывают листом упаковочного материала, имеющим перфорации, позволяющие разрывать упаковку в плоскости, проходящей между стаканчиками. Удалив контейнер-оправку, торцевые края упаковок запечатывают. Г. Любовский

**10488 П.** Процесс выпаривания растворов, содержащих кристаллизующиеся вещества и продукты, получающиеся при этом. Шарп (Process for drying solutions containing crystallizable material, and product produced thereby. Sharp Paul F.) [Foremost Dairies Inc.]. Пат. США 2728678, 27.12.55

Патентуется сухой молочный порошок, состоящий из частиц преимущественно сферич. формы, содержащих белковые в-ва в состоянии, допускающем получение из них устойчивой водн. суспензии; лактоза, содержащаяся в них, находится большей частью в виде кристаллов  $\alpha$ -лактозы. С. Светов

**10489 П.** Способ интенсификации процессов сычужного и кислотного свертывания молока и молочных продуктов. Фридель (Verfahren zur Intensivierung der Labungs- und Säuerungsvorgänge in Milch und Milcherzeugnissen. Friedel Georg). Пат. ГДР 8623, 20.11.54

Для устранения нарушений минер. состава молока в результате высокой пастеризации, тормозящих процессы кислотного и сычужного свертывания, а также созревания при произ-ве сыров и других подобных молочных продуктов, в молоко вводят растительные соки (РС) со щелочами, органич. и неорганич. к-тами или их солями при pH 4,0. Эти в-ва служат для экстрагирования РС из растительного материала и консервирования их, так как подавляют жизнедеятельность бактерий, дрожжей и плесневей. Остаток растительного материала после экстракции РС может быть использован в качестве корма или удобрения. Е. Жданова

**10490 П.** Способ сохранения сыра (Manufacture of preservation of cheese) [National Research Development Corp.]. Англ. пат. 713251, 11.08.54

Для предотвращения вспучивания сыра, обусловленного развитием анаэробных спорообразующих микроорганизмов *Clostridia spp.*, в сыр или молоко, предназначенное для его изготовления, вводят низин или культуру бактерий, образующих низин, напр. некоторых рас *Streptococcus lactis*, в сыровотке. При введении низинообразующей культуры в молоко одновременно может быть добавлена закваска, содержащая молочнокислые бактерии. Низинообразующие бактерии могут быть введены в плавленный сыр вместе с солями-плавителями. Г. Новоселова

**10491 П.** Чистка аппаратуры для обработки молока и молочных продуктов (Cleaning of apparatus for treating milk and milk products) [Crosfield & Sons, Ltd. J.]. Англ. пат. 722020, 19.01.55

Аппаратуру, в которой молоко или молочные продукты подвергаются тепловой обработке, освобождают от накипи обработкой водн. р-ром метасиликата натрия и полифосфатов щел. металлов или аммония в весовом соотношении соответственно 1 : 3—3 : 1. Из полифосфатов применяют гексаметафосфат натрия,  $H_4P_2O_7$  и триполифосфат натрия. Предпочтительно применение р-ров с общей конц-ией солей  $\leq 4\%$ . В р-р можно добавить смачивающее в-во, напр. продукт конденсации окиси этилена и алкилфенола. Р-р применяют при  $t\text{-ре} > 60^\circ$ . С. Светов

**10492 П.** Обработка мяса и пищевых продуктов, содержащих мясо (Treatment of meat and edible products containing meat) [Chemische Werke Albert]. Англ. пат. 696617, 2.09.53

Патентуется способ произ-ва мясoproductов с улучшенной набухаемостью белков и плотностью при измельчении. В мясoproductы вводят соли щел. металла

и полимерных фосфорных к-т с добавлением или без добавления солей щел. металла и ортофосфорной к-ты. Эти добавки улучшают распределение жира в колбасах и повышают способность к удерживанию мясного сока консервированной ветчины без костей. Предпочтительно применение солей Na и K в соотношении 4 : 1. Может быть применена не растворимая в воде соль Kurrol'a (метафосфат K) в смеси с обычной солью. Обработку мясoproductов можно совместить с обработкой стандартными добавками — лимонной, винной, аспиринной к-тами или их солями, сухой глюкозой или декстрином. Примерные дозировки в-в для обработки колбасного фарша перед шприцеванием в оболочки и варкой: 1) смесь 0,05% монокальевой соли фосфорной к-ты и 0,075% тетранатриевой соли пирофосфорной к-ты; 2) 0,05% метафосфата K; 3) смесь 0,15% кислого и среднего пирофосфата натрия и 0,075% триполифосфата натрия. Г. Новоселова

**10493 П.** Метод приготовления массы для производства искусственных трюфелей. Янссен, Винк (Werkwijze voor de bereiding van een vervangingsmiddel voor truffels. Janssen Bernardus Jacobus Johannes, Vink August Bernardus). Голл. пат. 75032, 15.06.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 3, 1990 (англ.)]

Указанный продукт изготовляют, смешивая массу, состоящую из мяса дичи или домашней птицы и воды, с кровью, крахмалом, специями и (или) другими улучшающими вкус продукта в-вами. Желательно добавление мадеры или соуса Ворчестера. Для подкрашивания добавляют растительные красители. Смесь можно сохранять в жидкостях, содержащих спирт, напр. в мадере. В. Гурни

**10494 П.** Консервирование рыбы. Поли (Preservation of fish. Pauley H. R.). Англ. пат. 730217, 18.05.55

Рыбу типа тунцов разделяют (потрошат, снимают с костей, удаляют кожу), нарезают на куски  $\sim 0,9$ —1,4 кг, обрабатывают острым паром при 99—100° и разрезают на более мелкие куски; последние закладывают в банки, которые герметически укупоривают и стерилизуют. Перед варкой филе можно обработать рассолом. После варки филе обрызгивают струями холодной воды или замораживают и опрыскивают антиоксидантом. Перед укупоркой из банки можно удалить жидкость и добавить масло, соль и приправу. С. Светов

**10495 П.** Приспособление для фильтрации экстракта кофе. Оберунтер (Device for filtering the percolate of coffee. Oberwinter W.). Англ. пат. 705210, 10.03.54

Патентуется устройство ребристого цилиндра, обертываемого фильтровальной бумагой, для очистки экстракта кофе в перколяторах капельного типа. Первый вариант: ребра образуют плотный цилиндр, нижняя часть которого сужена и расположена в соответственно суженной части дна верхнего сосуда. Цилиндр с наружной поверхности обертывают фильтровальной бумагой. Кофе загружают в верхний сосуд, а горячую воду наливают в перфорированную чашу, находящуюся над цилиндром, откуда она стекает через кофе и через фильтровальную бумагу по желобкам между ребрами цилиндра в нижний сосуд перколятора. Второй вариант: цилиндр полый, с закрытым дном, на стенках между ребрами расположены продольные щели. Кофе помещают внутрь цилиндра. Льющаяся вода проходит сквозь щели, через фильтровальную бумагу и во внешней стенке цилиндра, через отверстие внизу цилиндра, стекает в нижний сосуд перколятора. Третий вариант: полый с перфорированными стенками цилиндр с открытым дном помещают над отверстием в нижней части верхнего сосуда. Экстракт кофе проходит через филь-



ровальную бумагу внутрь цилиндра и отсюда сливается в нижний сосуд перколятора.

**10496 П. Обработка табака. Франкенбург** (Tobacco treatment. Frankenburger Walter G.) [General Cigar Co.]. Канад. пат. 509250, 18.01.55

При ферментации табака производят равномерное увлажнение последнего под вакуумом путем опрыскивания воды. р-ром катализатора, в состав которого входят элементы четвертого ряда периодич. таблицы (номера 25—28) напр. двойная лимоннокислая соль Na, Mn, в кол-ве 0,005—0,1% к весу сухого табака. Это кол-во основано на мол. весе входящих в состав катализатора каталитич. элементов. После этого ферментацию табака проводят при 16—54°.

**10497 П. Фильтры для табачного дыма (Tobacco smoke filters)** [Lorillard Co., P., and H. & V. Specialties Co., Inc.]. Англ. пат. 707364, 14.04.54

Фильтр состоит из 10—20% минер. волокон, имеющих диаметр порядка размера частиц самого дыма (напр., волокна асбеста или стекла diam. 0,1—2  $\mu$ ), равномерно распределенных среди 80—90% нитей значительно большего диаметра (напр., хлопковые, вискозные, шерстяные или нейлоновые). Минер. волокна составляют ~30% к весу фильтра и должны быть перемешаны с нитями основы на текстильном оборудовании, включая трепальные и кардные машины. Конечный продукт имеет вид прутка, разрезанного на куски требуемой длины, завернутого или не завернутого в бумагу или другие оберточные материалы. Прутки могут быть обмотаны хлопковой нитью. Отрезок фильтрующего материала может быть присоединен ободком к сигарете. Длина фильтра 10—12 мм, об. вес 0,1—0,23 г/см<sup>3</sup>. Фильтрующий материал может быть распределен между слоями креповой бумаги в фильтрующей мундштуке, а также из него могут быть изготовлены патроны путем заклейки в бумажную гильзу для вставки в мундштук для сигарет.

**10498 П. Обертки для продуктов и их применение** (Commodity wrappers and the use thereof) [Milprint, Inc.]. Англ. пат. 699974, 18.11.53

Для упаковки пищевых продуктов, напр. сыров или мясopодуков, прочный гибкий основной лист (напр., регенерированной целлюлозы) покрывают слоем подающего прессованию клеекого состава и спец. порошком, наносимым распылением на поверхность клеекого состава. Порошок обладает способностью набухать при действии жира и (или) воды, содержащейся в продукте, и, набухая при соприкосновении с продуктом, образует промежуточный слой, не реагирующий с клееким составом ни до, ни после формирования обертки. В качестве клеекого состава могут быть использованы микрокристаллич. воска, парафины или их смеси с НК или СК. В качестве порошка могут быть применены стеариновая к-та, желатина, агар-агар, клейстеризованный крахмал, натрийкарбоксиметилцеллюлоза или метилцеллюлоза, камедь траганта или карайи или поливиниловый спирт. При помощи системы валиков основной лист проводят через ванну с клееким составом, охлаждают и проводят под распылителем, наносящим порошок. Приведен эскиз агрегата для нанесения на основной лист клеекого состава и порошка.

**10499 П. Состав и способ приготовления покрытия для мяса. Шинн и Чайлдс** (Meat-coating composition and method. Shinn Byron M., Childs Wesley H.) [Armour and Co.]. Пат. США 2721142, 18.10.55

Патентуется защитное покрытие для мяса, представляющее в основном эмульсию из животного подкожного жира и воды. Эмульсия также содержит пищевую желатину и растворимый в воде неядовитый целлюлоз-

ный клей. Состав покрытия (в %): подкожный жир 30—60, вода 30—60, пищевая желатина 2—12, целлюлозный клей 0,05—3.

**10500 П. Сосуд для заварки напитков. Уэйлин** (Beverage-brewing bag. Waline Clifford M.). Пат. США 2716607, 30.08.55

Патентуемый сосуд имеет два дна из пористого материала и соединяющую их боковую стенку. Материал дна пропускает жидкость, но отфильтровывает из нее осадок. Каждое дно имеет пересекающиеся складки, образованные сгибами материала, вершины которых выступают наподобие ребер внутрь сосуда. Расположение складок на обоих днах сосуда одинаково. На середине расстояния между днами находятся опорные поверхности со средствами крепления для соединения противоположных складок. Зазор между вершинами складок у опорных поверхностей соответствует размерам средств крепления. При соединении противоположных складок в сосуда образуются внутренние перегородки, разделяющие его на ряд смежно расположенных самостоятельных камер, в каждой из которых находится часть подлежащего заварке вещества.

Г. Любовский

См. также: Калорийность пищи 2288Бх; действие излучения 3218Бх; холодильные установки 10631; гигиена и техника безопасности 10706; пищевые отравления 3216Бх, 3217Бх. Зерно: пищевая ценность 2755Бх, 3269Бх; дезинфекция зерна 8837. Улучшители муки 3270Бх. Хлеб без клейковины 3271Бх. Питательная ценность: плодов 3272Бх, 3273Бх; бекона 3209Бх. Сточные воды 9176

## КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

Редактор О. В. Матвеева

**10501. Современное состояние химии белков шкуры животного. Шестакова И. С., Чернов Н. В., Головтеева А. А.** Научн. тр. Моск. технол. ин-та легкой пром-сти, 1956, № 6, 3—26

**10502. Процесс взаимодействия между ароматическими соединениями и волокнистыми белками. Отто** (Bindungsvorgänge zwischen aromatischen Körpern und der Eiweißfaser. Otto Gerhard), Leder, 1953, 4, № 9, 193—201 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приводятся данные по обработке белков и полиамидов ароматич. соединениями. Связывание ароматич. соединений коллагеном зависит от сил взаимодействия диполей и от образования водородных связей. На эти типы связывания в значительной степени влияют электростатические силы, усиливая или уменьшая связывание по указанным типам.

**10503. Взаимодействие гольевого вещества с дубильными, красящими и вспомогательными веществами ароматического ряда. Отто** (Die Wechselwirkung von Hautsubstanz mit aromatischen Gerb-, Farb- und Hilfsstoffen. Otto G.), Leder, 1955, 6, № 9, 207—215 (нем.; рез. франц., англ., исп.)

Обсуждается характер родства простых ароматич. в-в (АВ) к коллагену (К). Приводятся результаты опытов по обработке голья фенолом, нитрофенолом, динитрофенолом и пикриновой к-той при различных рН. Наблюдавшийся гидролитический эффект в одних случаях и слабое дубление в других объясняются увеличением степени поляризации при увеличении кол-ва нитрогрупп, в связи с чем меняется степень диссоциации ОН-групп и способность к образованию стабиль-

ных водородных мостиков. Взаимодействие АВ и К происходит в три фазы: сначала электростатич. притяжение между ионами, проявляющее себя на более далеком расстоянии; по мере сближения молекул АВ и К происходит притяжение диполей, образование водородных мостиков и комплексообразование; при еще более тесном сближении происходит взаимодействие при помощи сил Ван-дер-Ваальса. Приводятся данные по обработке голяя рядом сульфоароматич. соединений. В зависимости от расположения сульфогрупп в молекуле меняется степень сродства к К, наблюдается дубящее или гидротропное действие. Гидротропно действующие соединения характеризуются наличием диполей, усиливающих склонность к образованию водородных мостиков. Их молекулы могут образовывать поперечные связи между смежными молекулярными цепями К лишь в том случае, если они достаточно велики. Если этого нет и эти молекулы содержат электровалентные группы, не компенсирующиеся противоположно заряженными группами К, то притяжение ионными группами полярных молекул воды вызывает набухание и, наконец, пептизацию молекул К. Приводятся данные опытов по обработке голяя поверхностноактивными в-вами, содержащими сульфогруппы. С. Шименович 10504. Новое соединение (лантанинисульфоксид) в продуктах распада животной шкуры. Цан, Ве-герле (Nachweis einer neuen Verbindung (Lanthioninsulfoxyd) in Produkten der tierischen Haut. Z a h n H., W e g e r l e D.), Leder, 1955, 6, № 11, 278—279, diskuss. 279 (нем.)

При хроматографии на бумаге гидролизатов желатины было обнаружено после проявления нингидрином пятно, соответствующее неизвестному соединению, путь продвижения которого по отношению к лизину ( $R_{\text{лиз}}$ ) составляет 0,15. Аналогичные пятна с  $R_{\text{лиз}} = 0,16—0,20$  были обнаружены при хроматографии на бумаге гидролизатов продуктов распада белков, выделенных из зольных жидкостей, и гидролизатов мездры длительной золки. Сравнение полученных хроматограмм с хроматограммой синтетич. лантанинисульфоксида (I) показало, что неизвестная аминокислота, по всей вероятности, представляет собой I. В отличие от лантанина предположительный I четко отделяется на хроматограмме от остальных частей гидролизата. I образуется, вероятно, из белков, содержащих цистин, под действием щелочей и кислорода воздуха.

С. Шименович

10505. Изучение действия трипсина на collagen. Дизи (A study of the effect of tryptic enzyme on collagen. Deasy C.), J. Amer. Leather Chemists' Assoc., 1955, 50, № 9, 463—473 (англ.)

Изучались причины, вызывающие повышенную растворимость в воде при 70° коллагена (К), предварительно обработанного р-ром трипсина (Т) при 34° (Thaueaux J., Bull. Soc. Chim. Biol., 1945, 27, 493). Для опытов применялся незоленный К, измельченный на мельнице. При обработке его р-ром Т уменьшение ферментативной активности р-ра приблизительно соответствует величине активности обработанного К. При нагревании К в воде при 70° с добавлением Т в кол-ве, которое могло быть адсорбировано при 34°, кол-во перешедшего в р-р азота примерно такое же, как при нагревании К, предварительно обработанного Т при 34°. Растворение при 70° обработанного К происходит наиболее интенсивно в первый период, затем резко уменьшается. То же происходит, если Т добавлять при 70°. Кол-во К, растворимого при 70°, не зависит от времени его обработки Т при 34°. Полученные данные показывают, что Т, адсорбированный К при 34°, ускоряет при 70° растворение К в воде. Кусочки незоленного или слабо золенного К, обработанного Т, раство-

ряются в воде при 70° в незначительном кол-ве, даже если они после обработки Т и обезвоживания ацетоном измельчались на мельнице. Исследование продуктов растворения (при 70°) К, измельченного на мельнице, в случае предварительной обработки его р-ром Т при 34°, или при прибавлении Т при 70°, или без обработки Т показало: 1) отношение общего азота к аминному одинаково во всех трех вариантах; 2) отношение общего азота к азоту оксипролина также одинаково и равно отношению их в К; 3) хроматография на бумаге не обнаружила в этих продуктах аминокислот или пептидов небольшого мол. веса.

С. Шименович 10506. Способ получения растворимой модификации кератина. Кирина К. И., Кузнецова Л. А., Мардер Г. С., Сб. студ. работ Моск. технол. ин-та мяс. и молоч. пром-сти, 1956, № 4, 33—39

При действии водн. 5—10%-ных р-ров  $\text{Na}_2\text{S}$  при 20° кератин переходит в растворимую модификацию — кератин (выход кератина 74—77%). 1—10%-ные р-ры  $\text{NaOH}$  при 18—20° не пригодны для получения кератина, так как в этих условиях значительно разрушаются макромолекулы белка. Предварительная обработка кератина 5—10 М р-ром мочевины повышает реакционную способность и облегчает переход кератина в растворимую модификацию при действии  $\text{Na}_2\text{S}$ . Кератин при т-ре ~20° растворяется в 1—3%-ном р-ре щелочи и 5 М р-ре мочевины с образованием вязких р-ров. Установлено, что кератин можно использовать в качестве эмульгатора — вспенивателя и компонента мылкообразующих композиций.

Р. Колчина 10507. Исследования в области обезволашивания. I. Шипцевание овечьих шкур. Грин (Studies in fellmongering—I. The sweating of sheepskins. Green G. H.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1955, 39, № 1, 20—31 (англ.)

Для характеристики степени ослабления шерсти при шипцевании (III) определялось «обезволашивающее усилие», т. е. сила, необходимая для выдергивания пучка шерсти определенного веса, на видоизмененном приборе Леннокса. В случае, если сгонка шерсти производится на коленях и степень III больше, обезволашивающее усилие значительно меньше, чем при сгонке шерсти на колоде. Была выделена неизвестная ранее бактерия из рода *Pseudomonas*, значительно ускоряющая ослабление волоса при III. Установлено, что бактерии, разрушающие корни волоса при III, проникают в шкуру со стороны бахтармы. Чем больше жира на бахтарме, тем хуже идет III. При действии бактерий на белки шкуры во время III образуется большое кол-во  $\text{CO}_2$  и меньшее кол-во  $\text{NH}_3$  и летучих к-т. Эти в-ва находятся в равновесии в тканях шкуры и поддерживают рН шкуры около 8,3, т. е. несколько выше оптимума роста обезволаживающих бактерий. Введение  $\text{NH}_3$  в начале или середине III задерживает ослабление волоса. Введение большого кол-ва  $\text{NH}_3$  в конце III усиливает обезволашивание благодаря хим. действию.

С. Шименович 10508. Ферментативное ослабление связи щетины с дермой. Курайтис С. А., Легкая пром-сть, 1956, № 6, 24—25

Ферментативный метод ослабления связи щетины с дермой заключается в обработке свиных шкур в ванне состава (в е/л): оризона 6;  $\text{Na}_2\text{S}$  5; кремнефтористого натрия 2,5; ОП-10 1; т-ра 36—38°, продолжительность обработки 24 часа. Действующим началом ванны являются имеющиеся в оризоне протеолитич. ферменты, ослабляющие связь между волосной луковицей и волосной сумкой. Оризон содержит также ферменты, растворяющие жиры. Ферментативный метод позволяет получить большее кол-во щетины значительно лучшего качества, не удлиняет производственный цикл

и несколько снижает содержание жира в готовой коже.

Р. Колчина

**10509. Технико-экономическая эффективность замены намази безнамазным способом обезволаживания шкур.** Грызлова Т. А., Науч. тр. Моск. технол. ин-та легкой пром-сти, 1956, 6, 37—45

Вместо намазного обезволаживания предлагается совмещенный способ обезволаживания и зольения при 32° в подвижной аппаратуре. Преимущества совмещенного способа: расход сырья на 100 м<sup>2</sup> готовой кожи уменьшается на 6%; снижается расход вспомогательных материалов; снижается себестоимость 100 м<sup>2</sup> готовой кожи на 4,8%; производственный цикл уменьшается на 22 часа. По физ.-мех. и хим. показателям кожи безнамазного способа обезволаживания соответствуют требованиям ГОСТ 939—41. Внедрение совмещенного способа способствует переводу кожевенных заводов на конвейерный поток, облегчает условия труда и повышает его производительность. Р. Колчина

**10510. Износостойчивая кожа из свиного сырья.** Франкфорд (Cordovanleder aus Schweinshaut. Frankford W.), Leder, 1956, 7, № 5, 109—110 (нем.; рез. франц., исп., англ.)

Из конского шпигеля спец. сложной и длительной обработкой получают чрезвычайно износостойчивую кожу для верха туристской обуви (кожа «Shell-Cordovan»). Подобную кожу можно получить из задней части свиного чепрака более старых животных, выделявая ее тем же способом, что и шпигель. Свиное сырье имеет преимущество перед конским в том, что его источники почти неограничены и площадь, используемая для этого вида кожи, значительно больше шпигеля.

З. Лебедева

**10511. Основное различие современных английских и немецких методов дубления подошвенных кож.** Кислотность. Хамфрис (Azidität, der Hauptunterschied zwischen modernen englischen und deutschen Schollledergerbmethode. Humphreys G. H. W.), Leder, 1953, 4, № 5, 97—102 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

**10512. Дубление кож соединениями алюминия в сочетании с хромом.** Санкин Л. В., Страхов И. П., Легкая пром-сть, 1956, № 6, 19—21

Приготовляя дубящие р-ры соединений Al совместно с соединениями Cr, можно достигнуть устойчивого сочетания Al и Cr. Изучалась прочность связи с коллагеном дубящих соединений Al в сочетании с соединениями Cr в соотношении 1 : 1, считая на их окиси. Наибольшая степень фиксирования соединений Al и Cr обнаружена в образцах, выдубленных с добавлением формата Na. Длительное взбалтывание с водой кож, выдубленных хром-алюминиевыми соединениями, показало, что вымывание солей Al уменьшается по сравнению с чисто алюминиевым дублением с 85,8% до 10—20%, что говорит об образовании смешанных многоатомных комплексов с устойчивым сочетанием Al и Cr. Предлагается метод приготовления хром-алюминиевых дубящих соединений введением Al-солей в р-р хромпика и к-ты с последующим восстановлением Cr. Метод позволяет широко использовать для дубления соли Al и сократить расход солей Cr для этой цели.

Р. Колчина

**10513. Использование кислотности каштанового экстракта при дублении подошвенной кожи.** Мартен (Utilisation rationnelle de l'acidité de l'extrait de châtaignier dans le tannage du cuir lissé. Martin H.), Bull. Assoc. franç. chimistes inds cuir, 1955, 17, № 9, 147—168 (франц.)

Приведено описание принципов ускоренного дубления, английского метода дубления и дубления в нагретых соках. Обсуждена возможность замены комбинированного дубления дублением одним каштановым эк-

трактом. При этом каштановый экстракт применяется сначала в натуральном, а затем в сульфитированном виде. Рассмотрены вопросы контроля процесса дубления: контроль величин pH, определение отношения содержания соли к содержанию к-ты в дубильных ваннах. Возможность применения каштанового экстракта вместо экстракта мимозы в английском методе дубления обуславливается соответствующим соотношением содержания соли и к-ты в дубильных соках, приближающим их свойства к свойствам соков из экстракта мимозы. Приводится описание метода определения содержания соли и к-ты в дубильных соках. Описывается способ приготовления экстрактов мимозы, подкисленных муравьиной к-той.

Е. Лившиц

**10514. Применение в кожевенной промышленности местных индийских масел и рыбьего жира.** Чаудари, Джозеф, Падманабхан (A study on the use of indigenous oils, including fish oils, in the leather industry. Chowdary P. S., Joseph K. A., Padmanabhan K.), Tanner, 1954, 9, № 4, 13—16 (англ.)

Исследовались физ., хим. и технологич. свойства масла «пунгам» (I), добываемого из семян дерева *Pongamia glabra*, масла «ним» (II), добываемого из семян дерева *Melia azadirachta* и индийского рыбьего жира (III). Приводятся физ.-хим. константы и хим. состав. Рассматриваются требования, предъявляемые к жирам и маслам при жировании различных видов кож и при замшем дублении. Для смазывания кож растительного дубления пригодны I и II, непригоден III. Для ручного или барабанного жирования кож растительного дубления пригодны I и II в смеси с твердыми жирами; для определения пригодности II должны быть проведены дальнейшие опыты. Для жирования эмульсиями кож минер. дубления может быть применен предварительно очищ. сульфированный III. I не дает достаточно удовлетворительных результатов. II также непригодно для этой цели, так как при сульфировании оно обугливается даже при низких т-рах. Для замшего дубления может быть применен только очищ. III.

С. Шименович

**10515. Применение звуковых колебаний для испытания кожи.** — (Une technique sonore pour l'essai du cuir. —), Rev. techn. inds cuir, 1956, 18, № 5, 94, 96, 98 (франц.)

Изложены результаты работ по применению звуковых колебаний для изучения структуры и некоторых физ.-мех. свойств кожи. Опыты показали, что скорость звуковых колебаний при прохождении их через кожу изменяется. Эти изменения зависят от физ. и хим. структуры кожи, способа дубления, жирования, увлажнения, от растяжения волокон, их направления, степени старения кожи и присутствия наполнителей. При испытаниях кожи применялись звуковые волны, имеющие частоту от 1 гц до нескольких мег. Употребление одной определенной частоты волн для целой серии испытаний дает возможность математически анализировать полученные данные и определять характерные физ. константы вязкоэластичных материалов без их разрушения. Существует определенная зависимость между пределом прочности при растяжении, удлинением и скоростью распространения звука в коже, которая больше в том направлении, в котором выше предел прочности при растяжении, т. е. по длине волокон. На одном и том же образце можно проводить изучение различных факторов. Основным прибором при звуковом испытании кожи является счетчик, который измеряет и регистрирует скорость звуковых колебаний, проходящих через кожу.

З. Лебедева

**10516. Продолжительность срока службы мебельной кожи из спилка.** Иннес, Мейер, Миттон (The durability of upholstery leather from split hides.



Innes R. F., Mayer M. H., Mitton R. G.), J. Soc. Leather Trades, Chemists, 1953, 37, № 5, 158—180 (англ.)

**10517. Усовершенствованное крашение овчины в черный цвет.** Давыдов И. А., Головицын С. С., Легкая пром-сть, 1956, № 6, 43—44

Усовершенствована методика крашения болгарской и русской овчины (молодняка) в черный цвет. Из хромпиковой протравы исключили серную к-ту, в связи с чем изменился pH протравной ванны; кроме того, намазное жирование заменили окупочным жированием. Для получения глубокой черной окраски и устранения расслаивания лицевого слоя рекомендуется перед протравливанием производить нанесение анилинового р-ра (на машине) и заменить формалиновый люстр кислотоспиртовым с глажением при более низкой т-ре. Производственные партии, выпущенные по этой методике, отличались хорошим качеством. Р. Колчина

**10518. Метод радиальной хроматографии и его применение в исследовании танинов.** Жаме (Une nouvelle méthode de chromatographie par disques et son application à la recherche qualitative des tannins. J. am et A.), Bull. Assoc. franç. chimistes inds cuir, 1953, 15, № 10, 138—140 (франц.)

**10519. Фракционирование и хроматография на бумаге танинов или полифенолов мимозы.** Ру (The fractionation and paper chromatography of black wattle tannins or polyphenols. Roux D. G.), J. Soc. Leather Trades'Chemists, 1953, 37, № 7, 229—234 (англ.)

**10520. Синтез нафталисульфонового дубителя для белой кожи.** Беркман Я. П., Сергеева А. Н., Науч. зап. Львовск. политехн. ин-та, 1956, № 2, 121—126

Изучалось получение синтетич. дубителя для белой кожи конденсацией  $\beta$ -нафталисульфокислоты (I) с диоксифенилсульфоном (II) и  $\text{CH}_2\text{O}$ . Процесс конденсации протекает в водн. среде при 100—120°. Механизм р-ции не установлен. Получены образцы дубителя на основе чистой I и технич. сульфомассы с различным содержанием свободной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а также образцы дубителей из технич. сульфомассы с различным соотношением I, II и  $\text{CH}_2\text{O}$ . Оптимальным кол-вом  $\text{CH}_2\text{O}$  является 0,5 моля на 1 моль I и II. С увеличением кол-ва II возрастает наполняющая способность дубителя, проявляющаяся в росте числа продуба кожи от 17 до 59. Изменяя соотношение I и II, можно получать дубители для различных видов кожи. Кожа, выдубленная нафталисульфоновым дубителем, отличается чисто белым цветом, который не изменяется при длительном хранении. Под действием солнечного света наблюдается слабое пожелтение кожи. Р. Колчина

**10521. К теории действия наполнителей.** Павлов С. А., Хромова Н. С., Науч. тр. Моск. технол. ин-та легкой пром-сти, 1956, № 6, 60—64

Определяющим фактором усиления высокомолекулярных соединений наполнителями является молекулярная природа этих в-в. Исследовалось влияние различных наполнителей на свойства гидрофильного продукта. Установлено, что по активности в отношении гидрофильного продукта наполнители располагаются в следующий ряд: окись цинка > каолин > сажа ламповая > мел. Значительное упрочнение сырых смесей на основе гидрофильного продукта в случае применения в качестве наполнителя окиси цинка объясняется ее взаимодействием с карбоксильными группами при возможном образовании солеобразных соединений. Р. Колчина

**10522 П. Усовершенствования процесса дубления** (Perfectionnements au tannage) [Soc. An. Progil, Soc. de Produits Chimiques des Terres Rares]. Франц.

пат. 1096591, 22.06.55 [Rev. techn. inds cuir, 1955, 47, № 8, 185 (франц.)]

Шкуры обрабатывают солями циркония и растительными дубителями, что улучшает качество кожи и повышает ее износо- и влагоустойчивость. Кожа комбинированного дубления содержит меньше вымываемых, чем кожа растительного дубления. Кожи, обработанные предлагаемым методом, могут быть отделаны так же, как и кожи растительного дубления. Дубление солями циркония должно предшествовать растительному дублению, которое проводится при pH ~4. Прием (дозировки даны в процентах от голышевого веса): шкуры мокро-соленой консервировки обезволашивают в течение 24 час. с последующей обработкой известковым зольником в течение 4 дней (15 г/л). Обеззолаживание — метабисульфитом натрия (4%). Промывка — в проточной воде. Пикелевание во вращающемся барабане (8 об/мин.) 4 часа: воды 150%, соли 10%,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (66° Bé) 1,5%. Шкуры оставляют на ночь в ванне. В течение следующего дня — периодическое вращение и снова на ночь оставляют в ванне. Задубка в той же ванне добавлением 4% синтетич. дубителя (на основе сульфона); вращение 3 часа; добавление в ванну формата натрия (2,5%); вращение 1 час. Дубление циркония в ту же ванну добавляют 30% воды; 25% оксихлорида циркония (бланкороль W. L.); вращение 5 час.; пролежка 1 ночь; длительность дубления 3 дня с периодическим вращением в течение 2 час. и с перерывами 1 час; добавление 2,5% формата натрия, растворенного в 5-кратном по весу кол-ве воды; вращение 1,5 часа. Добавление в 3 приема с часовыми интервалами  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , растворенного в 10-кратном по весу кол-ве воды. Вращение в барабане 2 часа с момента последнего добавления  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Добавление 1,25%  $\text{NaHCO}_3$ , растворенного в 5-кратном по весу кол-ве воды; вращение 1,5 часа; пролежка 1 ночь. Выгрузка из ванны; промывка в проточной воде 3 часа. Нейтр-ция: воды (40°) 200%; гипосульфита натрия 2,5%, безводи. сульфита натрия 2,5%; вращение 2 часа; пролежка 2 часа; вращение 2 часа. Пролежка в штабелях в течение ночи. Нейтр-цию проводят до pH 4. Промывка в проточной воде 1,5 часа. Жирование: воды (50°) 100%, жирных в-в 2%. Вращение 45 мин. Добавление в ту же ванну 1% синтетич. дубителя. Вращение 2 часа. Растительное додубливание в трех чанах. Первый чан 140 г/л каштанового экстракта, 10 г/л синтетич. дубителя, pH 4,20. Второй чан — 200 г/л каштанового экстракта, pH 4,00. Третий чан — 250 г/л каштанового экстракта, pH 3,75. Т-ра в чанах от 33 до 38°. Длительность обработки 5 дней в каждом чане. Через каждые два дня soap перекачивают в соседний чан. Затем кожи выгружают из ванны, складывают на ночь в штабель, промывают подвешиванием в чистой воде на 4 часа и прополаскивают в воде в течение 30 мин. Затем следует отделка: жирование с лида и с бахтармы, сушка с постепенным повышением т-ры с 18 до 35° и разбивка. Полученные кожи обладают обычным для растительного дубления цветом, очень плотные, особенно в полах; твердые и эластичные. Сопротивление истиранию 79% по отношению к эталону алюминиевого дубления. Влагоемкость за 1 час 15,2%; за 24 часа — 29,3%. Общая продолжительность всех операций 23 дня. Е. Лившиц

**10523 П. Способ дубления.** Мейстер, Маут (Verfahren zum Gerben. Meister Martin Mauthé Gustav) [Farbenfabriken Bayer A.-G. Пат. FRG 920811, 2.12.54 [Leder, 1955, 6, № 3, 6 (нем.)]

Для дубления применяют растворимые в кислоте водн. среде соли амфотерных ароматич. дубящих соединений. Они содержат в качестве катионных NH группы, а анионных — фенольные гидроксилы в избытке (см. РЖХим, 1956, 5683, 27731). Так же, как

при хромовом дублении, кислотность соков во время дубления регулируется добавлением щелочи. Метод применяется для предварительного или последующего дубления в комбинированных методах. Напр., мягкая и полная кожа получается при дублении кожи сульфитцеллюлозного дубления амфорным дубителем из алилинхлоргидрата, формальдегида и масла, получающегося при сухой перегонке азотсодержащих органич. в-в.

И. Этингоф

10524 П. Придание коже водонепроницаемости.

Керри (Procédé d'hydrofugation du cuir. Currie Chester Carlyle) [Dow Corning Corp.]. Франц. пат. 1081700, 22.12.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 6, 1218 (франц.)]

Состав для придания коже водонепроницаемости содержит: 1) 15—50 вес.% способного гидролизываться соединения титана  $Ti(OR)_4$  или частичного гидролизата этого соединения, растворимого в алифатич. углеводородах (R — алкил, содержащий не менее 13 атомов C, или алифатич. радикал с 13 атомами C и не менее 4 OH-группами); 2) 5—70 вес.% метилполисилоксановой смолы, у которой отношение метильных радикалов к атомам Si от 1:1 до 2,5:1; 3) 15—80 вес.% полисилоксанов общей ф-лы  $R'_n SiO_{(4-n)/2}$  (R' — алкил, или алкилен, содержащий не менее 4 атомов C, или моноциклич. арил, а среднее значение n колеблется от 2 до 2,9).

Е. Лившиц

10525 П. Обработка кожи. Фукс (Leather treatment. Fuchs George H., von). Канад. пат. 516886, 27.09.55

Для придания коже водонепроницаемости их пропитывают мало растворимым в воде кислотным производным янтарной к-ты (I), напр. янтарными к-тами, ангидридами, неполными эфирами или кислотными солями I. Производные I содержат в алифатич. цепи органич. гидрофобную группу. Применяют ангидрид алкилиантарной к-ты, алкилиантарную к-ту и кислотную соль алкилиантарной к-ты.

И. Этингоф

10526 П. Средство для освежения кожи и кожзамени-  
телей (Produit rénovateur des cuirs et similicuir) [Ballester A.-G.]. Франц. пат. 1098636, 16.08.55 [Leder, 1956, 7, № 4, 94 (нем.)]

Средство, называемое «нилгрин» (Nylgreen), имеет состав: 0,3 л трихлорэтанола, 0,5 кг «Rhodopas M», 2 л этилацетата, 0,4 кг чистого дибутылфталата, 0,3 л циклогексанона, 0,025 кг толуола (OI 43 V 120), 0,25 л технич. спирта, 0,3 л «Normanol», 0,15 кг «Rhodopas HN», 0,2 кг «Rhodopas M 60 A»; к этому прибавляют краски и пигменты по выбору для каждого случая. Средство наносят на очищ. спиртом поверхность кожи или кожзамени-  
теля с помощью мягкой волоса-  
ной кисти или распылителя. После высушивания в рас-  
тнутом состоянии получают водоустойчивую обнов-  
ленную поверхность.

З. Лебедева

10527 П. Мелки для ухода за ворсистой кожей.

Остербринк (Farbstift für die Behandlung rauer Leder. Heinz Osterbring). Пат. ФРГ 934491, 27.10.55

В пигментированные мелки для ухода за ворсистой кожей вводят, наряду с абразивным материалом, воло-  
книстые наполнители, напр. асбестовые или кожане-  
вые волокна. При мер: для получения коричнево-  
го мелка берут 7,5 ч. кожаных волокон, 2,5 ч. 5%-  
ного р-ра метилцеллюлозы, 12,5 ч. кварцевого песка, 0,6 ч. водоотталкивающего материала, напр. воска  
или углеводорода, 17,5 ч. коричневого пигмента. Если  
прессование производят в мокром состоянии, добав-  
ляют 25—30 ч. воды. Массу смешивают, прессуют и  
сушат при 70°. Такой мелок очищает, поднимает ворс  
и окрашивает кожу. Кожа мало пачкается и не смачи-  
вается водой.

И. Этингоф

10528 П. Способ получения синтетического дубителя.

Шультейс, Дельфе (Verfahren zur Herstellung von synthetischen Gerbstoffen. Schultheis Heinz, Delfs Detlef) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 927331, 5.05.55

Сульфированный ароматич. углеводород, содержащий не меньше 2 ядер (моно- и дисульфокислоту), конденсируют с алифатич. альдегидами и о-хлорзамещ. фенолами (имеющими, по крайней мере, одно свободное орто- или параположение) при т-рах, превышающих т-ру плавления сульфированной массы, причём о-хлорфенол и альдегид вводят в сульфомассу одновременно и добавление компонентов регулируют таким образом, что после добавки о-хлорфенола еще до-  
бавляют от 1 до 5% альдегида. На 1 моль β-нафталин-  
сульфокислоты берут 0,5—1,5 моля о-хлорфенола и 0,75—1,3 моля  $CH_2O$ . Полученные синтаны отличаются  
хорошими диспергирующими свойствами по отноше-  
нию к нерастворимым осадкам растительных экстрак-  
тов и дают при дублении кожу хорошего наполнения и  
светлого тона. При мер: 130 г нафталина расплав-  
ляют и сульфигируют 130 г моногидрата  $H_2SO_4$  при 160°  
в течение 1 часа после добавки к-ты. Затем охлаждают  
до 95° и добавляют одновременно из капельных воро-  
нок 64 г о-хлорфенола и 87,5 г 30%-ного водн. р-ра  
 $CH_2O$ , при этой т-ре перемешивают еще 1 час, охлаж-  
дают до 80° и нейтрализуют аммиаком (~120 г 25%-ного  
р-ра) до pH 7 и добавляют 25 г  $CH_3COOH$  и 5 г  $HCOOH$   
до pH 3,2—3,5. Доброкачественность продукта — 89  
(по традиционному методу).

П. Френкель

10529 П. Способ производства искусственной кожи.

Смирил (Procédé de fabrication du cuir synthe-  
tique. Simril L.) [E. I. Du Pont de Nemours and Co.].  
Франц. пат. 1090575, 31.03.55 [Rev. gén. caoutchouc,  
1955, 32, № 11, 1064 (франц.)]

Паро- и воздухопроницаемую искусств. кожу для  
обуви получают смешиванием какого-либо материала,  
непроницаемого для водяного пара и неэластичного  
(напр., нейлонового волокна), с материалом, пароне-  
проницаемым, но растяжимым (напр., эластомером);  
смесь в форме пластин неткацкого переплетения рас-  
тягивают, а затем, после снятия напряжения, остав-  
ляют лежать, благодаря чему лист становится паро-  
проницаемым.

П. Кофман

10530 П. Материалы на основе кожи. Эдгар.

Уайт (Matières composées à base de cuir. Edgar Owen B., White Henry G.) [Imperial Chemical Industries Ltd.]. Франц. пат. 1079705, 2.12.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 5, 997 (франц.)]

Предложена однородная смесь, состоящая из поли-  
эфира, модифицированного органич. полиизоцианатом,  
и из частично гидролизованной кожи.

Е. Лившиц

См. также: Исслед. строения коллагена 8256. Коло-  
риметрия, опред. оксипролина в коллагене и желатине  
8589. Деструкция коллагена 2320Бх. Исслед. струк-  
туры кератина 3215Бх. Изучение строения казеина  
8229. Кожзаменители 9814.

## ПРОЧИЕ ПРОИЗВОДСТВА

Редакторы В. И. Елинек, В. Д. Матеев, Н. А. Ширлева

10531. Процесс получения никелевых покрытий на  
непроводниках. Эйзенберг, Шнейдер (Ele-  
ctroless nickel plating of nonconductors. Eisen-  
berg Philip H., Schneider Harold C.), Plating, 1955, 42, № 10, 1268—1270 (англ.)

Описывается метод получения Ni-покрытий на непо-  
проводниках путем хим. восстановления. Процесс нанесе-  
ния покрытия включает в себя следующие стадии:

1) обезжиривание непроводника при погружении в щел. р-р; 2) хим. травление в р-ре, состав которого зависит от хим. свойств покрываемого непроводника; 3) обработку поверхности непроводника р-ром гипофосфита натрия (1) (150 г/л) при 90°; 4) хим. никелирование (из р-ра (г/л):  $\text{NiSO}_4$  30,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  10 и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  10 при pH 4—6 и 80—90°); 5) электролитич. нанесение на Ni слоя любого другого требуемого металла. Особое внимание обращается на чистоту Ni-р-ра и отсутствие в нем органич. и минер. примесей, что достигается применением чистых реактивов и кипячением приготовленного р-ра (без I) с активированным углем в течение часа. I прибавляется к р-ру после охлаждения и фильтрации. Приведенным методом возможно наносить слой Ni на зерна керамич. материала. И. Ерусалимчик

**10532. Простые контрольные испытания для проверки однородности алюминиевого покрытия. Уитрок (Simple test checks aluminum coating uniformity. Wittrock H. J., Iron Age, 1956, 177, № 7, 102—103 (англ.))**

Для быстрого определения однородности и толщины слоя, покрывающего стальные изделия, предложены 2 состава: 1) 125 мл HF — к-ты (52%), 50 г кристаллич.  $\text{CuF}_2$  и до 1 л  $\text{H}_2\text{O}$ ; 2) 160 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96%), 150 г  $\text{NH}_4\text{F}$  или  $\text{HNNH}_2\text{F}_2$ , 50 г кристаллич.  $\text{CuSO}_4$  и до 1 л  $\text{H}_2\text{O}$ . Приводятся результаты обработки предметов при различных условиях. И. Зимиков

**10533 П. Способ производства постоянных магнитов из окисленного материала. Фаленбрах (Verfahren zur Herstellung von Dauermagneten aus Oxydwerkstoff. Fahlenbrach Hermann) [A.-G. für Unternehmungen der Eisen- und Stahlindustrie]. Пат. ФРГ 921255, 13.12.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 26, 6100 (нем.)]**

Смеси окислов, соответствующие ф-ле  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ , подвергаются тепловой обработке непосредственно над пламенем, предпочтительно при т-ре выше 1200°, после чего переводятся в очень мелкие зерна, напр. путем 2-дневного или более длительного размола. В дальнейшем массу формируют и спекают при т-ре ниже 1150°. Тепловую обработку целесообразно производить в атмосфере, содержащей  $\text{O}_2$ . Зерна обладают высокой остаточной намагниченностью (2100 гс) и коэрцитивной силой (1930 э). И. Лосева

**10534 П. Изолированные и агломерированные ферромагнитные зерна, спрессованные из порошка железа или сплава. Пьерро (Noyaux ferromagnétiques perfectionnés en poudres de fer et en poudres d'alliage isolées et agglomérées. Pierron André) [Lignes Télégraphiques et Téléphoniques]. Франц. пат. 1027092, 7.05.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 20, 4692 (нем.)]**

При получении зерен из порошка применяют силиконовые смолы в качестве основной изолирующей массы (для изоляции зерен из железного порошка или из ферромагнитного сплава). Примерный состав изолирующей массы (в % к кол-ву порошка): 1 Mg-силиката (талк) или Al-силиката, или колл. Si, или 0,5 Na-силиката, 0,2  $\text{MgO}$  и 0,3—2 силиконовой смолы (в р-ре). Такая изоляция обеспечивает лишь незначительные потери зерен вследствие вихревых токов. Помимо этого, зерна не чувствительны к высоким т-рам и влажности. И. Лосева

**10535 П. Способ изготовления средств для улучшения почв. Зейферт (Verfahren zur Herstellung von Bodenverbesserungsmitteln. Seifert Ernst) [Heinz Lohmann]. Пат. ФРГ 936512, 15.12.55**

Карбонаты Zn или Mg смешиваются с одним или несколькими алифатич. моно- или диоксисоединениями; смесь превращается в порошок. Оксисоединение ча-

стично этерифицируется. Для этерификации служат: жирные насыщ. жирные к-ты, органич. соли 2-валентных металлов, органич. к-ты, содержащие одну из следующих групп:  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{CO}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-$ ,  $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ ; при этерификации указанными органич. к-тами можно добавлять тонкоизмельченный полимеризат одной или нескольких из этих к-т. К смеси могут добавляться один или несколько адсорбционных комплексов, физиологически действующих на растения, а также компост или подобные удобрильные в-ва. С. Трудов

**10536 П. Способ получения покрытий с помощью паров (Procédé de revêtement d'objets par vaporisation dans le vide) [N. V. Philips Gloeilampen-Fabriek]. Франц. пат. 1069111, 5.07.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 20, 4692—4693 (нем.)]**

Между телом, подлежащим обработке парами, и источником паров устанавливают (на небольшом расстоянии) пористую стенку, через которую пары диффундируют. Стенка является частью закрытого со всех сторон испарителя; между ней и покрываемым объектом не должно быть разности электрич. потенциалов. Стенка может состоять из металлич. ткани или из металлич. порошка. Таким образом исключено нежелательное загрязнение брызгами вакуумированного пространства. Способ пригоден для нанесения паров Ag, Al,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ , альбита, криолита,  $\text{MgF}_2$ . И. Лосева

**10537 П. Производство шариков из германия и применение их для предметов с выпрямленной (односторонней) проводимостью. Нопт, Данлап (Préparation de sphères de germanium, et utilisation à la réalisation de dispositifs à conductibilité unidirectionnelle. North Harper Q., Dunlap William C.) [Cie Francaise Thomson-Houston]. Франц. пат. 1029940, 8.06.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 25, 5889 (нем.)]**

В закрытом сосуде устанавливают тигель, в дне которого предусмотрено устройство для вытекания расплавленной массы в виде капель. В этом тигле расплавляют кусок чистого Ge. Падающие капли Ge закаливают в холодной жидкости на дне сосуда и затем отжигают. И. Лосева

**10538 П. Материал для магнетрона. Калинер (Article of manufacture. Kalischer Philip R.) [Canadian Westinghouse Co., Ltd]. Канад. пат. 518946, 29.11.55**

Предложен способ получения материала, пригодного для использования в магнетроне.  $\text{UO}_2$  восстанавливают  $\text{H}_2$  при 1200—1500°. Образующуюся  $\text{UO}_2$  тщательно перемешивают с определенным кол-вом порошкообразного металлич. U, содержание которого в смеси составляет <50 вес. %. Частицы металла распределены в массе  $\text{UO}_2$  таким образом, что исключается возможность непрерывного контакта между ними. Это обеспечивает получение необходимой электропроводности материала. Смесь прессуют в определенных формах и спекают при т-ре ~1000° в высоком вакууме.  $\text{UO}_2$  получают прокаливанием в присутствии  $\text{O}_2$  ураната аммония. Л. Херсонская

**10539 П. Регенерация цинка и марганца из сухих батарей, вышедших из употребления. Сметек (Procédé de récupération du zinc et du manganèse à partir des piles électriques sèches usagées. Swietek G. S.). Франц. пат. 1051726, 19.01. 54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 20, 4691 (нем.)]**

После удаления оболочки сухие батареи подвергаются слабому обжигу для сжигания набивки и смолы так, чтобы не разлагалась  $\text{MnO}_2$ . Распавшуюся массу просеивают. Смесь, содержащую Zn и Mn, прокаливают при очень высокой т-ре во вращающемся барабане печи, нагреваемой пламенем с высоким содержанием CO.



Отделенный дистилляцией Zn конденсируют. MnO<sub>2</sub> восстанавливают в MnO, который после извлечения из трубчатой вращающейся печи растворяют в сильном электролите и подвергают электролизу для получения или чистой перекиси марганца, или чистого электролита. Мп. И. Лосева

10540 П. Способ производства масс для нижних или промежуточных настилов полов. Якобс, Шефер (Verfahren zur Herstellung von Fußbodenun-

ter- oder Zwischen-beläge. Jacobs Theodor, Schaefer August) [Farbwerke Hoechst, vormals Meister Lucius & Brünig]. Пат. ФРГ 873675, 16.04.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 25, 5873 (нем.)]

Водные дисперсии синтетич. термопластич. связующего (напр., поливинилацетата) смешивают с дегидратированными силикатами, шлаковой ватой, пенлом и т. п., иногда с добавлением других наполнителей.

И. Лосева

## КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Редактор И. Я. Климов

10541. О влиянии газовых сред при высоких температурах на коррозию сплавов. Веденкин С. Г., Казимировская Е. Л., Металловедение и обработка металлов, 1956, № 5, 55—63

Обзор зарубежной литературы за 1951—1954 гг. Методы коррозионных испытаний; данные по влиянию состава газовой среды на коррозию сплавов, влиянию Va и его окислов на жаростойкость сплавов; данные по коррозионной стойкости высоколегированных сплавов и материалов, применяемых для котлов высокого давления. М. Кристаль

10542. Химическое взаимодействие между газами и материалами котлов. Виккерт, Пилз (Chemische umsetzungen zwischen Gasen und Dampfkessel-Werkstoffen. Wickert K., Pilz H.), Chem.-Ingr.-Technik, 1956, 28, № 4, 279—281 (нем.; рец. англ., франц.)

Результаты исследования зависимости скорости коррозии (СК) мягкой стали в дымовых газах от т-ры показывают, что при всех т-рах СК стали растет с увеличением содержания SO<sub>2</sub> и что во всех случаях СК велика при т-рах точки росы, когда наблюдается конденсация воды (45—60°), при т-ре конденсации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (140—170°) и при т-рах >300°, когда наблюдается газовая коррозия. Выведена зависимость между конц-ей H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при постоянном содержании в паре воды (12%) и т-рой конденсации к-ты. Установлено также, что интенсивность конденсации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> из пара зависит от содержания в паровой фазе воды. При содержании воды от 12 до 1 об. % устойчивость паровой фазы одинакова. Наиболее интенсивная конденсация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> наблюдается при молярных соотношениях SO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, равных 1:1. Коррозионная стойкость мартеновской малоуглеродистой стали и Cr-Ni-стали типа 18-8 в топочных газах определялась по изменению прочности на разрыв проволок (влияние N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> и CO). Установлено, что SO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S вызывают очень сильное снижение прочности этой проволоки. Если же в паровой фазе содержится вода в отношении 1:30, то снижение прочности на разрыв меньше и равно прочности на разрыв в парах воды. В присутствии паров воды не наблюдается науглероживания стали в атмосфере CO, а также азотирования в атмосфере NH<sub>3</sub>. М. Кристаль

10543. Образование окалины на титане и сплавах титана. Мейнор, Свифт (The scaling of titanium and titanium-base alloys in air. Maynor H. I. W., Jr., Swift Roy E.), Corrosion, 1956, 12, № 6, 49—60 (англ.)

Результаты лаборатор. испытаний Ti и его сплавов, легированных Al, Cr и другими металлами при т-рах 650, 760, 870 и 980°, показали, что склонность нелегированного Ti к окислению на воздухе зависит от относительно небольших изменений в его составе и способа изготовления. Установлено также, что сплавы Ti, содер-

жащие (в %): Ta 4 и Si 1; W 4 и Si 1; Al 6 и Si 1, более, а сплавы, содержащие Cr 4 и Mn 1, Cr 1 и Fe 1; Cr 1, Cr 4, менее окисляются на воздухе, чем нержавеющая сталь 302 в интервале т-р 650—980°. Рентгеноструктурными исследованиями установлено, что окалина на Ti состоит из TiO<sub>2</sub>. Отмечается, что почти все образцы Ti и его сплавов после испытаний стали хрупкими. М. Кристаль

10544. Применение разнородных металлов в холодильных установках и аппаратуре для кондиционирования воздуха. Мейсон (The use of dissimilar metals in refrigeration and air conditioning equipment. Mason J. F., Jr), Refrig. Engng, 1956, 64, № 6, 50—53, 88, 90 (англ.)

Рассмотрен механизм электролитич. коррозии (ЭК) и основные факторы, влияющие на ее интенсивность (аэрация, т-ра, скорость перемещения электролита, характер образующейся пленки из продуктов коррозии и др.). Приведен электрохимич. ряд напряжений металлов и сплавов, основанный на практич. данных, полученных как в лабор., так и в производственных условиях. Обычные хладагенты являются плохими электролитами, однако при попадании в них влаги создаются благоприятные условия для ЭК. Известные методы осушки хладагентов гарантируют миним. содержание влаги. Вода, используемая для промывки воздуха в установках кондиционирования, расположенных в промышленных районах, поглощает SO<sub>2</sub> и SO<sub>3</sub> и становится хорошим электролитом; для нейтрации к воде добавляют NaOH и Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O. При непосредственном охлаждении воздуха в испарителях холодильных установок образующийся конденсат также может обладать корродирующими свойствами, поэтому поверхность испарителя оцинковывается или он выполняется из легированной стали. Для предупреждения ЭК желательно выполнение следующих условий: 1) в качестве конструкционных материалов выбирать металлы, располагающиеся возможно ближе один к другому в гальванич. ряду; 2) избегать таких конструкций, в которых поверхности более активного (вытесняемого) металла малы; целесообразно выполнять из пассивного металла мелкие детали; 3) изолировать друг от друга детали из разнородных металлов; 4) надежно уплотнять стыки от проникновения влаги; 5) использовать эмалевые или лаковые защитные покрытия, наносимые их преимущественно на поверхности пассивного металла; 6) не применять фиттинги из металлов, далеко отстоящих в гальванич. ряду от металлов сопрягаемых деталей; 7) использовать плакировку одной или обеих поверхностей (напр., сталь плакировать Zn или Cd в том случае, когда вторая поверхность из Al или сплавов Mg); 8) избегать конструктивных форм, в которых имеются полости, где может конденсироваться влага; предусматривать возможность

стока конденсата и продувки полостей; 9) применять протекторы из Zn или Mg для защиты наиболее ответственных и уязвимых деталей; 10) если возможно, погружать сопрягаемые разнородные детали в масло, что полностью исключает ЭК.

Ю. Петровский  
10545. Коррозионные явления в зубопротезной технике. Часть I. Исследование гомогенных сплавов из благородных металлов. Штегеманн (Korrosionserscheinungen an Dentallegierungen. Teil I: Untersuchungen an homogenen Edelmetalllegierungen Stegmann Karl), Dtsch. zahnärztl. Z., 1956, 11, № 7, 391—409 (нем.)

С целью исследования возможности возникновения коррозионных пар у сплавов благородных металлов, применяемых в зубопротезной технике, измерены э.д.с. биметаллич. систем и отдельные потенциалы электродов, погруженных в р-р 0,1%-ного фосфата K и Na, заменяющего слюну. Ряд измерений проведен с электродами, помещаемыми непосредственно во рту, которые омывались слюной после употребления различной пищи, напитков, курения папирос и т. д. Рассматривается влияние механич. деформаций, термич. обработки, состава слюны (в том числе pH), присутствия неорганич. и органич. в-в, различных газов (воздух, CO<sub>2</sub>, табачный дым). Причинами образования стабильных пар автор считает нарушение однородности сплава или же неравномерный доступ газов к различным участкам поверхности сплава (при наличии узких щелей, трещин, зазоров).

А. Шаталов  
10546. Коррозия химической аппаратуры водным раствором моноэтаноламина. Рутковский М. Л., Хим. пром-сть, 1956, № 3, 153—156

Обследование аппаратуры в установке по очистке газа от H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub> водн. р-ром моноэтаноламина (I) показало, что наблюдается коррозия трубок кипятыльника первой ступени, поверхности отгонной колонны, карманов термопар и трубок теплообменника. Лабор. испытания образцов углеродистой стали с 0,21% C и нержавеющей стали IX18H9T в 15- и 30%-ных водн. р-рах I, приготовленных искусств. путем в 15%-ном р-ре I, содержащем 1,25 г/л H<sub>2</sub>S, в производственном 15%-ном р-ре I, в регенерированном под вакуумом производственном 15%-ном р-ре I, а также испытания образцов в условиях работы кипятыльников показали, что в то время как в р-рах чистого I, приготовленных в лаборатории, и в р-рах I, перегнанных под вакуумом, углеродистая сталь вполне устойчива, в производственном р-ре I эта сталь коррозионно нестойка. В производственных условиях не обладает коррозионной стойкостью и сталь IX18H9T. В результате исследования установлено, что коррозия углеродистой стали и стали IX18H9T в водн. р-рах I является следствием накопления коррозионноактивных компонентов. Установлено также, что коррозия исследованных сталей в р-ре I усиливается под влиянием увеличения скорости движения р-ра повышения его т-ры. Показано, что применение в качестве замедлителей коррозии стали в р-ре I K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и двузамещ. фосфата Na не эффективно.

М. Кристаль  
10547. Коррозия в азотной кислоте. — (Corrosion by nitric acid. — ), Corrosion, 1956, 12, № 6, 65—68 (англ.)

Данные по скорости коррозии (СК) некоторых металлов, применяемых для изготовления аппаратуры, работающей в HNO<sub>3</sub>. Описан случай коррозии кипятыльника из стали 347 в дистилляционной колонне в 40—50%-ной HNO<sub>3</sub> при 135°. Коррозия наблюдалась преимущественно в углублениях на сварных швах, где имелись волосовые трещины. Кроме того, описан случай разрушения кипятыльника, применявшегося при очистке и концентрировании HNO<sub>3</sub> от 32—36 до 52% при 149°. Предполагается, что причиной разрушения являлось

наличие в к-те иона Cr<sup>6+</sup>. Указывается, что в HNO<sub>3</sub> при т-ре < 426° лучшей коррозионной стойкостью обладает сталь 304 L, чем стали 347, 321 и 430. Эту сталь рекомендуют сваривать электродами 308L. Описаны случаи коррозии воздухоподогревателя из стали 347, сварных швов в оборудовании из углеродистой стали, в котором находилась смесь 85%-ной HNO<sub>3</sub> и 12%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Указывается, что для того, чтобы не произошло коррозионного разрушения оборудования из нержавеющей стали, содержание в HNO<sub>3</sub> фторидов не должно превышать 50 ч. на 1 млн. ч. Содержание хлоридов в кол-ве 300—500 ч. на 1 млн. ч. не опасно. Отмечается быстрая коррозия в 98%-ной HNO<sub>3</sub> труб из Al-сплава 61 S, сваренных электродом 43 S. Рекомендуются применять трубы из сплава 3 S, сваренные алюминием 2 S. Описаны случаи взрывов, наблюдавшихся при проведении коррозионных испытаний Ti и его сплавов в конц. HNO<sub>3</sub>, содержащей окислы азота.

М. Кристаль  
10548. Коррозия в серной кислоте. Бюнгер (Die Korrosion durch Schwefelsäure. Büniger Johannes), Werkstoffe und Korrosion, 1956, 7, № 6, 322—330 (нем.; рез. англ., франц.)

Результаты лаборатор. исследований высоколегированных Cr-Ni-Mo-Cu-стали и Ni-сплавов, содержащих Mo в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> конц-ий от 1 до 95% при т-ре 20° до т-ры кипения к-ты. Исследована коррозионная стойкость (КС) сталей, содержащих (в %): Cr 18, Ni 18, Mo 2, Cu 2 (I); Cr 18, Ni 25, Mo 4, Cu 2 (II); Cr 18, Ni 42, Mo 5, Cu 2 (III) и сплавов, содержащих Ni 55, Mo 20, Fe 20 (IV); Ni 60, Mo 20, Cr 17 (V); Ni 67, Mo 30 (VI); Ni 85, Si 9, Cu 4 (VII). Установлено, что КС материалов I, II, III и V в области низких конц-ий к-ты (до 30%) различна и увеличивается с повышением содержания Ni в сплаве. Для сталей I, II, III и сплава V характерно снижение КС при конц-иях H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> от 70 до 80% и повышение КС в области высоких конц-ий к-ты. КС сплава IV не отличается от КС III. КС сплава V, особенно при т-рах < 100°, значительно выше КС стали V. Высокой КС, по сравнению с остальными исследованными сталями, обладает сплав VI. Особенно ценным является то, что этот сплав коррозионно стоек в области конц-ий к-ты ~50%. Испытания показали, что КС литых и кованых материалов одинакова.

М. Кристаль  
10549. Коррозия аппаратуры мышьяково-содовых сероочистительных установок. Леви И. А., Адеева А. В., Коваленко Н. П., Хим. пром-сть, 1956, № 4, 237—239

При очистке горючих газов от H<sub>2</sub>S мышьяково-содовым методом наблюдается интенсивная коррозия оборудования, изготовленного из углеродистой стали. Лабор. испытания образцов углеродистой стали показали, что скорость коррозии оборудования на сероочистительных установках (СУ) в основном зависит от содержания As в поглотительных р-рах и от степени насыщения этих р-ров H<sub>2</sub>S. Изменение pH р-ра в пределах, наблюдаемых на СУ (от 7 до 8), а также содержание HCN в газе практически не оказывает влияния на коррозию. Испытаниями установлено, что высокой защитной способностью в условиях СУ обладает асбестовое покрытие; коррозионностойкой является сталь ЭИ 499. Протекторная защита в условиях СУ малоэффективна.

М. Кристаль  
10550. Коррозия в жидком топливе. Голембек (Koroza w paliwach płynnych. Gołabek Stefan), Techn. motoryz., 1956, 6, № 7, 203 (польск.)

Популярное изложение вопросов, связанных с коррозией аппаратуры для переработки и хранения нефти и этилированного бензина. В. Левинсон  
10551. Коррозия алюминия при контакте с бумагой. Эйнджел (Corrosion of aluminium in contact with paper. Angel T. H.), World's Paper Trade

Rev., 1956, 145, № 14, 1013, 1014; Proc. Techn. Sec., 1955, 36, № 3 (англ.)

При контакте Al с бумагой коррозию вызывают хлориды, содержащиеся в бумаге. При 7%-ной влажности бумаги и pH 5 содержание хлоридов (в пересчете на NaCl) не должно быть  $>0,1\%$  и растворимых в  $H_2O$  сульфатов  $>0,2\%$ . При увеличении влажности содержание их должно быть соответственно снижено. Коррозия увеличивается с увеличением кислотности среды и уменьшается при умеренной щелочности (pH 8—9). В случае толстой бумаги или картона коррозия Al имеет место при пониженной влажности. При высоком содержании хлоридов в бумаге замедлители коррозии не оказывают защитного действия. В. Лукинская 10552. Выбор сплавов, удовлетворяющих эксплуатационным требованиям. Фриман, Ворхис (Selection of alloys for service requirements. Freeman James W., Voorhees Howard R.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 5, 861—871 (англ.)

Рассмотрены вопросы выбора по приведенным данным сплавов для аппаратов, работающих под высоким давлением и высокой т-ре. Для некоторых новых сплавов и легированных сталей приведена таблица свойств при различных т-рах.

В. Реутский 10553. Массопередача при соприкосновении различных металлов и сплавов с жидким свинцом. Каткарт, Манли (The mass transfer properties of various metals and alloys in liquid lead. Cathcart J. V., Manly W. D.), Corrosion, 1956, 12, № 2, 43—47 (англ.)

10554. Новая арматура в химической промышленности. Кунцер, Фогель (Neuere Armaturen im Chemiebetrieb. Kunzer Werner, Vogel Karl), Progressus, 1956, Dtsch. Armaturen 1956—1957, 18—22 (нем.)

Отмечается использование хромоникелевых и хромоникельмолибденовых сталей для изготовления вентиля. Описываются также кислотоупорные вентили, изготовленные из поливинилхлорида, керамики, гартбейла и других материалов. Приводятся конструкции арматуры с пневматич. и электромоторным управлением.

Р. Торнер 10555. Влияние хрома и сурьмы на коррозию ковкого чугуна. Боховкин И. М., Тр. Арханг. лесотехн. ин-та, 1955, 16, 56—62

Исследование коррозии (К) ковкого графитизированного и неграфитизированного белого чугуна, легированного Cr и Sb в 1 н.  $H_2SO_4$  при 50° показало, что графитизированные образцы подвергаются К в большей степени, чем неграфитизированные. Максимум К обнаружен при содержании в чугуне 0,42% Sb, что связывается с химизмом взаимодействия Cr и Sb. Выведено предположение о том, что при отсутствии пассивации скорость К определяется величиной межатомных связей в сплавах.

П. Фрейберг 10556. Хорошая коррозионная стойкость деталей из легкого сплава судна, потопленного в 1945 г. (La belle résistance à la corrosion des éléments en métal léger d'un escorteur coulé en 1945. J.M.), Rev. aluminium, 1956, 33, № 231, 370 (франц.)

Обследование германского судна, построенного в 1934—1936 гг., потопленного в 1945 г., поднятого со дна в 1952 г., показало, что детали, изготовленные из Al и его сплавов, лучше сохранились и меньше подверглись коррозии, чем остальные. Исследования показали, что на различных деталях из легкого сплава полностью сохранился первый слой краски, изготовленной на основе  $ZnCrO_4$ , которая была нанесена на оксидированную поверхность. Последующие 6 слоев красок, которые наносились в различные сроки, полностью или частично разрушились. Из различных марок лег-

ких сплавов, используемых для изготовления деталей корабля, коррозии подвергся сплав A-G 7. Плакированные листы из A-U4G состава (в %): Cu 4,24, Mn 0,54, Mg 0,86, Si 0,22, Fe 0,33, Al — остальное, не корродировали и сохранили основные механич. свойства. Металлографич. анализ показал, что толщина плакирующего слоя составляет 5% от толщины листа, а толщина оксидированного слоя 12—15  $\mu$ . Листы из A5, которые не были подвергнуты защите, корродировали только в местах контакта с Fe. В этом случае на A5 наблюдались поверхностные повреждения и понижение механич. свойств. Литые детали из сплава Al-Si, которые были покрыты краской, не корродировали. Железные детали, которые соприкасались с A-G7, а также с A5, меньше ржавели, чем те, которые контактировали с A-U4G. Это объясняется тем, что в условиях морской воды A-G7 являлся анодом. Низкая коррозионная стойкость сплава A-G7 обуславливается неоднородностью его структуры по границам зерен.

Я. Матлис 10557. Горячее цинкование крепежа и мелких деталей. Горде (La galvanisation à chaud de la boulonnerie et des petites pièces. Gorder A.), Métallurgie et constr. méc., 1956, 88, № 6, 501, 503, 505 (франц.)

Изучено влияние т-ры расплавленного Zn на толщину получаемого осадка, коррозионностойкость и сцепляемость покрытия с защищаемым металлом. Микрографич. исследования показали, что при погружении деталей в расплавленный Zn при т-ре  $>500^\circ$  получаемое покрытие состоит из сплава Fe+Zn. При т-ре расплавленного Zn  $<500^\circ$  покрытие состоит из наружного слоя чистого Zn, за которым следует один слой Zn, легированного Fe, и два слоя сплава Zn+Fe, в которых содержание Fe увеличивается по мере приближения к покрываемой поверхности. Опыты по установлению влияния различных примесей на толщину и качество получаемых Zn-покрытий производились с электролитич. Zn (99,99%), к которому добавлялись (в %): 0,02—0,1 Al, 0,3—0,6 Cd, 0,6 Cd + 0,1 Al, 0,1—0,4 Cu, 0,1 Cu+0,1 Al, 0,1—1 Sn, 1 Sn+0,1 Al, 0,2—0,4 Fe, 0,5—2 Pb. В таблице дана толщина получаемых осадков Zn и их качеств. Оценка в зависимости от т-ры ванны (450—455—460—465°) для каждой из перечисленных примесей.

Я. Матлис 10558. Проблемы качества стали, грунтовочных и отделочных покрытий. Уэршинг, Мак-Мастер (GM attacks problems on steel, primers and finish coats. Wirshing Ralph J., McMaster Wardley D.), Canad. Paint and Varnish Mag., 1956, 30, № 5, 42—44, 55—57 (англ.)

Указаны проблемы, которые пришлось решать компании Джeneral Моторс при внедрении синтетич. грунтовочных покрытий и покрытий на основе акриловой смолы.

М. Кристаль 10559. Защита корпуса судов от морской коррозии. Ийенгар, Келкар (Protection of ships' hulls against marine corrosion. Lyengar S. Ranga, Kelkar V. V.), Chem. Age India, 1956, 7, № 2, 39—45 (англ.)

Рассматриваются способы защиты. Наиболее широко применяется окраска. Большое значение имеет очистка поверхности металла, особенно от заводской окалины. Очистка выполняется различными способами. Качество краски зависит от природы пигмента и связующего и ее приготовления. Применяют инертные пигменты,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $BaSO_4$ . Пигментами, замедляющими коррозию, являются также, как свинцовый сурик, основные сульфаты Pb, окись Zn, основные карбонаты Pb. Водостойкими, инертными связующими являются хлорированный каучук, синтетич. поливиниловая смола, фенолформальдегидная смола. В английском флоте применяют для окраски состав «Адмар», содержащий



основные карбонаты Pb, основные сульфаты Pb, окис Fe в соединении с фенольными смолами. Широкое применение получила травяная грунтовка. Другой испытываемой краской является краска, содержащая 90—95% Zn-пудры в хлорированном каучуке, полистироле, виниловой смоле и т. д. Для подводной части применяют также Al-краски на битумной основе. Для предупреждения обростания применяют различные противообрастающие краски, накладываемые в один или два слоя. Катодная защита широко применяется на резервуарном действующем флоте Англии и Канады. В качестве материала для анодов применяют Mg или Zn высокой чистоты (99,95%). На канадских судах один анод шириной 254 мм защищал 46,5 м<sup>2</sup> смазываемой поверхности. Установлено, что для защиты голый стальной поверхности необходима D в 107 ма/м<sup>2</sup>, тогда как для хорошо окрашенной только 16,1—21,5 ма/м<sup>2</sup>. Практич. потребности тока для судов составляют 11—75 ма/м<sup>2</sup>. Для равномерного распределения тока на стоящих в резерве судах рекомендуются аноды располагать на расстоянии 4,5 м от корпуса судна. Рекомендуемый защитный потенциал равняется 0,85 в по хлорсеребряному электроду. Катодная защита уменьшает выделение меди из антиобрастающей краски и этим неблагоприятно действует на предупреждение обростания.

В. Притула

**10560. Мицеллярные растения на лаковых и лакокрасочных пленках и краски, предназначенные для службы в условиях влажного тропического климата. Рабате** (Végétations mycélinnes sur films de vernis et peintures vernis et peintures pour service sous climats tropicaux humides. Rabaté H.), Inds et trav. outre-mer, 1956, 4, № 29, 205—207, 209—210 (франц.)

Обзор методов борьбы с биологич. загрязнением лакокрасочных покрытий, предназначенных для службы в условиях влажного тропич. климата (ВТК), и перечислены патенты, выданные в различных странах, на произ-во органич., неорганич. и органоминер. фунгицидов, добавляемых в лакокрасочные материалы. Наиболее подходящими лакокрасочными материалами для ВТК являются быстросохнущие краски на основе ненасыщ. масел и к-т и связующих на основе щел. силикатов, предотвращающих развитие микроорганизмов. Из пигментов рекомендуется применение цинковых белил, обладающих фунгицидным действием. Наиболее подходящими для ВТК красками являются: жирные краски на основе тунгового масла и дегидрированного касторового масла; смешанные битумные краски на основе фенолформальдегидных смол; лаки или краски на основе фенолформальдегидных смол, модифицированных тунговым маслом; лаки и краски на основе алкидных смол, модифицированных тунговым или стиреновым маслом; лаки и краски на основе сополимеров винила (хлорацетат поливинила) и краски на основе искусств. или натурального каучукового латекса. Ко всем вышеперечисленным краскам следует добавлять фунгицидные препараты. Я. Матлис

**10561. Антикоррозионная защита труб на время транспортирования и хранения. Гончаревский М. С., Богоявленская Н. В., Сталь, 1956, № 7, 619—623**

Испытания в р-ре NaCl различных покрытий, применяемых для защиты труб от коррозии во время их транспортировки и хранения, показали, что наилучшие результаты дала смесь из битума III (25 вес. %) и битума V (75%), растворенная в бензине (140—180% по весу к смеси битумов) и накладываемая на трубы в холодном состоянии. Для покрытия наружной поверхности 1 погонного м трубы размером 146×7 мм достаточно 40 г такого состава. Было исследовано также влияние состояния поверхности труб на свойства по-

крытия. Установлено, что трубы, изготовленные на непрерывных станах, а также на автоматич. установке, имеют прочную плотно прилегающую к металлу окалину и могут покрываться битумным р-ром без удаления окалины. Трубы печной сварки и после безбаллонного отжига перед покрытием следует подвергнуть механич. очистке от окалины.

**10562. Изделия из непроницаемого угля и графита. Иноуэ** (不透過炭素及び鉛製品について. 井上良彦), 電気化学, Дэнки катангу, J. Electrochem. Soc. Japan, 1955, 23, № 5, 248—258 (япон.)

Аппаратура и изделия из пропитанного угля и графита широко применяются в хим. пром-сти, вследствие хорошей хим. стойкости, термостойкости и благоприятных механич. свойств. Высокая теплопроводность графита позволяет применять его для изготовления теплообменной аппаратуры в условиях воздействия агрессивных жидкостей и газов. Теплообменники из непроницаемого графита изготавливаются нескольких видов: погружные, охлаждающие аппараты с прокладочными кольцами, типа «труба в трубе», блочные и дисковые. Наибольшее распространение получили кожухотрубные теплообменники. Трубы из непроницаемого графита применяются диам. 22,2 мм (7,8") и длиной до 4800 мм. Из-за большой разницы в коэфф. термич. расширения стали и графита применяются подвижные соединения. Графитовые части соединяются с теплоподводящими трубами при помощи цемента на основе угля. В дисковых теплообменниках можно заменять отдельные секции. Из непроницаемого графита изготавливаются ректификационные и поглотительные колонны, абсорбционные башни. Скрепление отдельных частей осуществляется при помощи цемента. В произ-ве синтетического HCl графит применяется для печей сжигания и для абсорбционных башен. В Германии установкой из отдельных дисков, полых внутри, изготавливаются из непроницаемого графита Carbondensit. Применяются ванны из непроницаемого графита, изготовленные из одного блока или отдельных пластин, скрепленных цементом. Из угля и графита изготавливают также центробежные насосы, инжекторы, трубопроводы, подшипники. Приводится перечень произ-в с указанием возможного использования аппаратов из пропитанного и непропитанного угля и графита.

**10563. Коррозия и ее торможение. Хаккерман** (Corrosion and its inhibition. H a c k e r m a n N o r m a n), Bull. India Sec. Elektrochem. Soc., 1956, 5, № 2, 31—35 (англ.)

Обзор теоретич. основ коррозии металлов, принципиальных путей предотвращения коррозии и некоторых вопросов теории замедлителей коррозии.

**10564. Замедлители коррозии сталей и легких сплавов в азотной кислоте. Бернар** (Inhibiteurs de la corrosion nitrique des aciers et des alliages légers. Application au stockage des engins propulsés. B e r n a r d M.), Corros. et anticorros., 1956, 4, № 4, 126—134 (франц.)

Результаты исследований по выбору замедлителей коррозии (ЗК) для защиты аппаратуры от воздействия конц. HNO<sub>3</sub> (48° Bé) показали, что наилучшие результаты дала пальмитиновая к-та (ПК), добавляемая к конц. HNO<sub>3</sub> в кол-ве 1%, которая обеспечивает защиту стали марки F66SS на 94,7%, а сплава AG5 на 97%. При использовании металл. солей жирных к-т наибольшая степень защиты достигается в случае применения солей таких металлов, которые входят в состав защищаемого сплава. Так, стеарат Ni, добавляемый в кол-ве 1% к HNO<sub>3</sub>, обеспечивает степень защиты стали F66SS на 93,2%, а стеарат Mg на 97,1% для сплава AG5. Вид термич. обработки и хим. состав стали существенно влияет на степень защиты ЗК.

Вид сварки (дуговая, аргоновая или газовая) не скажется на действии ЗК. Наибольшая степень защиты (99,4%) стали F66SS достигалась при добавлении к конц.  $\text{HNO}_3$  0,5%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 1% ПК. На основе полученных данных сплав AG5 рекомендуется для хранения конц.  $\text{HNO}_3$  с добавкой 1% ПК и сталь F66SS — для  $\text{HNO}_3$  с добавкой 0,5%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 1% ПК. Механизм замедляющего действия поверхностноактивных в-в объясняется тем, что эти в-ва, адсорбируясь на поверхности, разделяют металл —  $\text{HNO}_3$ , образуют жирную адсорбционную пленку, затрудняющую диффузию растворенных ионов металла в глубь p-ра. При одновременном наличии  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и ПК первая, диффундируя через поры пленки, образованной второй, взаимодействует с металлом. При этом образуются нерастворимые фосфаты, диффузия которых в глубь p-ра затрудняется пленкой из ПК. Таким образом на поверхности металла создается вторая защитная пленка (фосфатная). Я. Матлис

10565. Катодная защита внутренней поверхности резервуаров. Грейвс (An application of cathodic protection to the inside of a tank. Graves J. H.), Corrosion, 1956, 12, № 5, 74—76 (англ.)

Хорошим методом защиты внутренней поверхности днища резервуаров (Р) является катодная защита, которая, в частности, была применена на герметич. Р емк. 1590 м<sup>3</sup>. Несмотря на выполненную в свое время изоляцию, через 20 лет эксплуатации пришлось ремонтировать три сквозных прорыва в Р. Скорость коррозии в этом случае была в среднем равна 0,23 мм/год. Было решено установить в Р Mg-аноды для катодной защиты. Предварительно было восстановлено существовавшее ранее каменноугольное защитное покрытие на дне и стенках. Внутри Р были помещены 4 анода весом по 4,1 кг. Провод от анодов выводился наружу через крышу, а во внешнюю цепь был включен шунт с сопротивлением в 0,001 ом. Для улучшения условий защиты Р был заполнен на высоту 15 см пресной водой с pH 8,3 и имевшей 236 ч. на 1 млн. различных солей. Сначала выход тока из анодов был равен 45 ма, но через 25 дней он увеличился до 272 ма. Через 7 месяцев после установки аноды подавали для защиты 2150 ма тока, а содержание хлоридов в воде увеличилось до 26 000 ч. на 1 млн. После этого выход тока из анодов был ограничен путем установки в цепь защиты каждого дополнительного сопротивления в 1—2 ом. Это уменьшило выход тока до 1000 ма. Потенциал внутри Р, измеренный относительно стального электрода, был равен 0,5 в, что было примерно в два раза больше желаемого. В. Притула

10566. Катодная защита свинцовых кабелей в городе. Плим (Cathodic protection of lead cables in an urban area. Plym L. M.), Corrosion, 1956, 12, № 7, 41—45 (англ.)

Описание системы катодной защиты (КЗ) для предохранения от коррозии телефонной сети одной компании в Чикаго общей протяженностью 6440 км. При предварительных исследованиях, кроме замеров на временной катодной станции, было проверено влияние защиты на сигнальные устройства железной дороги. В одном участке катодная установка давала для защиты ток в 7 а при 11 в. Для защиты проложенного параллельно на расстоянии 3 м силового кабеля, последний был соединен с защищаемым телефонным кабелем проводником. Расположенные рядом водопроводы, газопроводы и трубы канализации не испытывали вредного влияния КЗ. При КЗ на другом участке выпрямитель подавал ток в 21 а при 36 в. Приводятся схемы нескольких городских установок КЗ кабелей. В нескольких участках был осуществлен принудительный дренаж. В одном случае выпрямитель принудительного дренажа подавал ток в 110 а при 9½ в. В другом случае он потреблял только 2 а при 2 в при длине соеди-

нительного провода в 207 м. Для предупреждения короткого замыкания или возникновения очагов коррозии из-за накопления продуктов коррозии в каналах аноды в каналах каждые шесть месяцев передвигаются на несколько см. Наиболее удобны для каналов оказались дюймовые аноды из-за своих малых размеров. Наиболее трудным примером КЗ была установка в тоннеле под рекой Чикаго. Здесь к защите были подсоединены и параллельные силовые кабели. В. Притула

10567. Определение оптимальных интервалов между установками катодной защиты. Барнато (Best intervals for cathodic-protection units. Barnato V. A.), Oil and Gas J., 1955, 54, № 23, 238—240 (англ.) Для определения интервалов не имеется точных ф-л. Интервалы могут быть установлены двумя основными путями: теоретич. расчетом по исполнительным данным и опытным путем по результатам полевых исследований. Наиболее правильным является совместное применение обоих методов. Критерием защиты, применяемым на месте, является измерение потенциала трубы — почва, которое должно давать значения по медносульфатному электроду по крайней мере в минус 0,850 мв. Максим. допустимым потенциалом должно быть значение минус 2,0 в. Сопротивление покрытия, которое является одним из наиболее важных факторов в расчете и работе станций, лучше всего определяется при помощи временной установки катодной защиты. Всего на защищаемом участке должно быть ≥ 7 точек контрольного измерения защитного потенциала. Другим важным фактором, определяющим решения в проекте, является сопротивление почвы. После прова необходимых измерений временная станция должна быть перенесена на новое место и измерения сделаны на новом участке. В том случае, если вблизи имеются соседние подземные сооружения, лучше всего осуществить совместную катодную защиту. Если это невозможно, то при измерениях следует определить места, где необходимо сделать взаимные соединения для предупреждения вредного влияния. В. Притула

10568. Экономика катодной защиты для распределительных газопроводов. Дорси, Галли, Керр (Economics of cathodic protection... for distribution piping. Dorsey J. S., Gally S. K., Kerr R. H.), Gas Age, 1956, 117, № 8, 34—35, 38, 66—68 (англ.)

Рассмотрена экономика применения катодной защиты для газовых распределительных систем. Определены основные показатели, по которым должно быть проведено сравнение для установления экономичности катодной защиты; основные единицы сравнения; годовая стоимость. Проблема рассматривается отдельно для новых сооружений, заменяемых сооружений и существующих сооружений. Даются основные статьи расходов по отдельным видам сооружений и приводятся примеры простейших расчетов. В. Притула

10569. Катодная защита в Лос-Анжелесе. Керкендалл (Cathodic protection at Los Angeles. Kirkendall W. E.), J. Amer. Water Works Assoc., 1956, 48, № 4, 417—429 (англ.)

Описаны практич. условия применения катодной защиты (КЗ) водных резервуаров (Р) в Лос-Анжелесе. После длительных испытаний и практич. проверки этот метод был принят как стандартный для защиты Р в системе водоснабжения города. В продолжение последних 5 лет защиту получали как Р с каменноугольносолевым покрытием, так и Р без покрытия. Первоначальные исследования проводились на масштабной модели Р. При этом было установлено, что защитный потенциал выше минус 1,5 в по медносульфатному электроду являлся опасным для сохранности покрытия из каменноугольной смолы. Вследствие явлений электроосмоса коррозионные язвы иногда возникали

под внешне сохранившимся покрытием, если не выдерживался указанный потенциал защиты. Графитовые аноды оказались непрактичными из-за своей большой хрупкости и трудности своевременного установления и повреждения. Al-аноды при испытаниях также оказались мало эффективными при отсутствии наложенного тока. Наилучшими были признаны Mg-гальванич. аноды. Анализы воды показали отсутствие вредного влияния на воду КЗ как с Mg-, так и с Al-анодами. Первый водяной резервуар, получивший КЗ в 1942 г., защищался еще графитовыми анодами и выпрямителем, подававшим 2,2—2,7 а при напряжении на контактах 6,8—7,3 в. Обследование Р обнаружило быстрое образование на его внутренней защищенной поверхности корки, имевшей высокое электрич. сопротивление и состоявшей из  $\text{CaCO}_3$  вместе с соединениями Mg, окисью и гидроокисью Fe и другими соединениями. Следующий Р имел заметно поврежденное защитное покрытие из каменноугольной смолы. Без произ-ва обычных предварительных исследований в Р было установлено 14 Mg-анодов в диам. 21,3 мм и длиной по 7,6 м. Через год покрытие было возобновлено. После этого общий выход тока из Mg-анодов составил 0,027 а, при сопротивлении заполняющей воды в 4500 ом см. Третий защищенный Р потребовал 0,475 а тока для создания миним. защитного потенциала минус 1,03 в по медносульфатному неполяризуемому электроду. Для защиты было установлено 5 Mg-анодов диам. 33 мм и длиной по 11,2 м, по окружности радиусом 12,2 м. Для проектирования были использованы номограммы, определяющие выход тока, срок износа, потери веса и эффективность действия анодов. Обычной практикой

была предварительная обработка в течение 1—2 дней внутренней поверхности Р током повышенной плотности для скорейшего образования защитного карбонатного слоя и достижения необходимой поляризации.

В. Притула

**10570 П.** Метод нанесения блестящего антикоррозионного покрытия на металлы. Коима (金屬表面の光澤性防蝕處理法. 小山明) [日本電氣株式會社, Nihon Denki Kabushiki Kaisha] Япон. пат. 4265, 15.07.54

Патентуется метод нанесения антикоррозионного блестящего покрытия на Zn, Cd, Cu, Au и их сплавы. Для нанесения покрытия используется водн. р-р  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При покрытии оцинкованного изделия оно погружается на 8 сек. при нормальной т-ре в р-р состава:  $\text{CrO}_3$  250 г/л,  $\text{HCl}$  30 мл,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 мл. Образующаяся при этом темная пленка удаляется погружением изделия в 5%-ный р-р NaCN при нормальной т-ре на 10 сек. Полученное покрытие имеет хороший металл. блеск и обладает высокой коррозионной стойкостью. При покрытии бронзы и Al-сплавов применяются те же р-ры, однако время погружения изменяется. Для бронзы и Al-сплавов оно составляет — 10 сек., а для фосфорной бронзы 20—60 сек. Вместо  $\text{H}_2\text{SO}_4$  могут браться в соответствующих кол-вах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ , а вместо  $\text{HCl}$  могут браться соли  $\text{HCl}$  ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ).

Н. Криницин

См. также: Теоретич. вопр. 7558, 7561, 7687, 7688. Защита: хим. оборудования 8777; применение смол 8637, синтетич. каучука 9764, пластмасс 9827.

## ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

### ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Редакторы В. А. Жужиков, В. Г. Лукьянов, В. Г. Фастовский.

**10571.** Научные исследования в области процессов и аппаратов химической технологии. Уорнер (Research in chemical engineering. Warner F. E.). Trans. Instn Chem. Engrs, 1956, 34, № 1, xli—xlili (англ.)

Перечислены темы научно-исследовательских работ, проводившихся в течение 1954—1955 г. в некоторых английских исследовательских институтах, в том числе несколько тем по процессам и аппаратам химической технологии, контрольно-измерительным приборам и коррозии.

В. Жужиков

**10572.** Распыление дисками. Сринивас, Субба-Рао, Нарасинга-Рао (Disk atomization. Srinivas V., Subba Rao V., Narasinga Rao M.). J. Scient. and Industr. Res., 1956, A15, № 1, 28—33 (англ.)

Определялась начальная скорость отрыва капель воды от вращающихся распылительных дисков. Опыты проводились на трех латунных дисках диам. 51 мм (гладкий диск и два диска с 1 и 4 радиальными каналами шириной 6 мм). Диски располагались вертикально и вращались на горизонтальном валу со скоростью 1000—10 000 об/мин. Путем фотографирования определялось расстояние от диска, на котором скорость движения капель заметно уменьшалась под действием силы тяжести и сопротивления воздуха. Диаметр капель определялся по ширине полос на фотографиях. Принималось, что капли имеют сферич. форму. Пу-

тем пересчетов определялась скорость капель в момент отрыва от диска. Анализ опытных данных показал, что начальная скорость возрастает с уменьшением диаметра капли. На диске с 4 радиальными каналами достигалась большая начальная скорость, чем на диске с 1 каналом, а на последнем большая, чем на гладком. Отмечается, что данные о скорости движения, полученные на основании опытов, в которых образовывалось небольшое число отдельных капель, не могут переноситься на имеющие место в практике условия образования потока капель, так как в последнем случае оказывают влияние эжектирование воздуха диском и трение его поверхности о воздух.

В. Коган

**10573.** Потери давления жидкости при протекании ее сквозь горизонтально расположенный слой насадки. Датт, Чаудхури (Pressure drop of fluid, flowing through a packed horizontal bed. Dutt D. K., Chowdhury K. C. Roy). Trans. Indian Inst. Chem. Engrs, 1953, 1954, 6, 60—75 (англ.)

Изучалась потеря давления воды при движении ее по горизонтальным трубам диам. 38—105 мм, заполненным на длине 890 мм фарфоровыми шариками диам. 12, 19 и 25 мм и фарфоровыми кольцами Рашига размером 12, 19 и 25 мм. Показано, что с увеличением отношения  $d_p/D$  до величины 0,55 возрастает пористость ( $\Pi$ ) и уменьшается сопротивление насадки из шариков ( $d_p$  — диаметр шариков,  $D$  — диаметр трубы). Превышение величины 0,55 ведет к снижению  $\Pi$ . Для насадки из колец Рашига  $\Pi$  также возрастает с увеличением  $d_p/D$ , но максим. величина  $\Pi$  зависит от диаметра насадки. Для колец диам. 12, 19 и 25 мм максим.  $\Pi$  достигнута при  $d_p/D$ , соответственно равном 0,32; 0,43 и 0,5.

Л. Хазин



10574. О гидравлической аналогии для сетей трубопроводов с несжимаемыми и сжимаемыми средами. Хернинг, Лутт (Über ein hydraulisches Analogieverfahren für Rohrleitungsnetze mit kompressiblen oder inkompressiblen Medien. Herning Fritz, L u g t H a n s), Gas- und Wasserfach, 1956, 97, № 11, 449—452 (нем.)

Применение теории подобия к расчету сильно разветвленных сетей трубопроводов большой протяженности (напр., сетей газопроводов) представляет большие трудности из-за невозможности выполнить условия геометрич. подобия. Предложенный метод позволяет решить эту задачу путем моделирования процесса перемещения потока по разветвленной сети трубопроводов. Метод основан на замене в модели гидравлич. сопротивлений отдельных участков моделируемой сети трубопроводов диафрагмами с небольшими отверстиями. Возможность такой замены при соблюдении определенных условий доказана рассмотрением известных зависимостей между некоторыми физ. величинами, характеризующими поток газа или жидкости, и подтверждена эксперим. данными. Метод иллюстрирован моделированием газопроводной сети. Небольшая модель, составленная из латунных трубок с диам. 25 мм, позволила без всяких расчетов, непосредственно по показаниям приборов, найти распределение давлений, а также величину расхода и направление потоков во всех частях моделируемой сети трубопроводов общей протяженностью в 370 км с диаметром трубопроводов 400—800 мм.

В. Реутский

10575. Силы, действующие в движущихся слоях зернистого материала. Делаплейн (Forces acting in flowing beds of solids. Delaplain John W.), A. I. Ch. E. Journal, 1956, 2, № 1, 127—138 (англ.)

Изложены результаты изучения напряжений в слое зернистого материала, движущегося без ускорения вниз по вертикальной трубе постоянного сечения, при отсутствии потока жидкости или газа в пространстве между частицами материала. Опыты проводились с частицами диам. 0,23—3,56 мм (песок, эллипсоидальные зерна катализатора, стеклянные шарики) в гладких и шероховатых трубах диам.  $D_t = 13 \div 1520$  мм. Измерялись локальные напряжения внутри движущегося слоя и граничные напряжения. Найдено удовлетворительное соответствие их величин значениям, полученным из теоретич. ур-ний, если отношение диаметра трубы к диаметру частицы  $> 20$ . Предложены методы нахождения исходных расчетных характеристик материала из статич. опытов по определению трения и пористости. Напряжения не зависят от скорости материала (в исследованных пределах 0,3—275 мм/сек) и увеличиваются по экспоненциальному закону от нуля до максим. значений (на глубине, равной  $5 D_t$ ). Найдено, что в центральной части слоя: 1) пористость слоя и его скорость постоянны; 2) частицы движутся компактной жесткой массой; 3) отношение радиального напряжения к вертикальному уменьшается с глубиной слоя от 1,0 до  $\sim 0,1$ ; 4) вертикальное касательное напряжение не связано с радиальным напряжением, но изменяется почти линейно с относительным радиусом (характеризующим расстояние частицы от оси трубы), а их отношение увеличивается с глубиной слоя и относительным радиусом; 5) нормальные радиальные и вертикальные напряжения не зависят от радиального состояния. Сдвиг (градиент скорости) смежных частиц материала наблюдается только в области вблизи стенок.

С. Забродский

10576. Перемещение твердых материалов в червячных прессах. Дарнелл, Мол (Solids conveying in extruders. Darnell W. H., Mol E. A. J.), SPE Journal, 1956, 12, № 4, 20—29 (англ.)

Получено ур-ние скорости перемещения зернистых материалов в питательной секции червячного пресса шприцмашины. В основу вывода предложенного ур-ния положен баланс всех сил, действующих на материал, в том числе и силы трения между материалом и поверхностью червяка. Для однозаконного червяка ур-ние имеет вид:  $Q/N = \{\pi^2 D h (D - h) \operatorname{tg} \theta \operatorname{tg} \phi\} / (\operatorname{tg} \theta + \operatorname{tg} \phi)$ , где  $Q$  — объемная скорость перемещения материала червяком;  $N$  — скорость вращения червяка;  $D$  — наружный диаметр червяка;  $h$  — глубина винтового канала;  $\theta$  — угол между направлением движения материала и плоскостью, перпендикулярной оси червяка;  $\phi$  — угол наклона винтовой линии гребня червяка к плоскости, перпендикулярной его оси. Предложено ур-ние для теоретич. расчета угла  $\theta$ . Опытная проверка выведенного ур-ния показала его достаточную точность.

В. Реутский

10577. Анализ некоторых вопросов перекачки подогретых вязких жидкостей по трубопроводам. Яблонский В. С., Тр. Моск. нефт. ин-та, 1956, № 17, 3—42

Дано общее аналитич. решение задачи о потере напора при перекачивании подогретых вязких жидкостей. Выведено ур-ние:  $h = h_{из} \cdot \Delta$ , причем потеря напора при изотермич. течении  $h_{из} = (\beta Q^{2-m} \nu_k L) / D^{5-m}$ . В ур-ниях:  $\Delta$  — поправочный коэф. на неадиабатич. течение, для вычисления которого приведены ур-ния в случаях наличия и отсутствия радиального градиента  $t$ -ры;  $\beta$  — константа в ур-нии Лейбензона (Лейбензон Л. С. и др. Гидравлика. Изд. 2-е, ОНТИ, 1934);  $Q$  — об.-во жидкости, протекающей в единицу времени;  $\nu_k$  — кинематич. вязкость;  $L$  — длина трубопровода;  $D$  — диаметр трубопровода;  $m$  — показатель степени в ур-нии Лейбензона. Для выбора оптимальной  $t$ -ры подогрева, когда сумма затрат на перекачивание и подогрев минимальна, выведено ур-ние:  $\Sigma_{н,м} + \Sigma_{н,д} = \Sigma_{н,м} + \Sigma_{н,д}$ , где  $\Sigma_{н,м}$  — затраты на механ. энергию на первом метре трубопровода;  $\Sigma_{н,д}$  — тоже на энергию подогрева;  $\Sigma_{н,м}$  — затраты на механ. энергию на последнем метре трубопровода;  $\Sigma_{н,д}$  — то же на энергию подогрева.

З. Хаймский

10578. Выбор экономической потери напора для открытой водяной тепловой сети. Нестерович Н. Ф., Тр. Новосиб. инж.-стройт. ин-та, 1955, 5, 109—112

Методика основана на использовании ур-ния:  $h_{эк.о} = \beta_{0,32} \cdot h_{эк.п.}$ , где  $h_{эк.о}$  и  $h_{эк.п.}$  — экономич. потери напора в обратной и подающей магистралях;  $\beta$  — отношение расхода воды в обратной магистрали к расходу в подающей магистрали. Предварительно производится гидравлич. расчет подающей магистрали, на основании которого обычным путем определяется переменная часть годовой стоимости, годовая стоимость тепловых потерь и перекачки. Экономич. потеря напора в обратной магистрали определяется по приведенному ур-нию.

В. Реутский

10579. Исследование факторов, влияющих на работу электрофильтров. Лейки, Босток (Researches into factors affecting electro-precipitation. Lakey J. R. A., Bostock W.), Trans. Instn. Chem. Engrs, 1955, 33, № 4, 252—263 (англ.)

На модели промышленного пластинчатого электрофильтра изучались характеристики коронного разряда. Было найдено расположение коронирующих проводов (КП), дающее максим. ток короны при заданном напряжении питания. Проверались и сравнивались разные формы КП: круглый, витой квадратного сечения, ленточный и типа колючей проволоки. Описаны 3 метода измерения величины кажущегося элек-

трич. сопротивления слоя осажженной в электрофильтре пыли. Один для измерений непосредственно в действующем промышленном аппарате, два других для измерения в лаборатории: а) с насыпной пылью; б) с пылью, осажженной при помощи электрического заряда из газового потока. Даны сравнительные вольтамперные характеристики короны при чистых и сильно запыленных коронирующих и осадительных электродах, в том числе с демонстрацией и измерением эффекта «обратной короны». Обнаружено, что КП вида колючей проволоки меньше других типов реагируют на слой пыли. Исследовалось также повторное вовлечение в газовый поток осажженной пыли в зависимости от ее сопротивления и дисперсного состава. Ю. Скорецкий 10580. Влияние химической и физической проводимости частиц на электрическую газоочистку. Уайт (Chemical and physical particle conductivity factors in electrical precipitation. White H. J.), Chem. Engng Progr., 1956, 52, № 6, 244—248 (англ.).

Обсуждается влияние проводимости осажженных частиц, а также даны описание и оценка практич. мер для преодоления трудностей в электр. газоочистке из-за высокого сопротивления осаждаемой пыли. Приводятся обоснование крит. величины сопротивления частиц  $10^{10}$  ом/см; сравнение с предельно малыми (металлы и электролиты) и предельно большими (сера и другие диэлектрики) величинами сопротивления; перечень встречающихся в электр. газоочистке типовых пылей высокого сопротивления (зола, гипс, цемент, углекислый Са, двуокись Ti, окиси Fe, Ni, Pb, Al и др.). Рассматривается физ. процесс объемной и поверхностной проводимости частиц, влияние влаги и т-ры. Описаны методика и аппаратура для измерения сопротивления пыли как в лаборатории, так и на действующих установках. Ю. Скорецкий

10581. Теория седиментации. Мак-Гоу (Theory of sedimentation. McGahey P. H.), J. Amer. Water Works Assoc., 1956, 48, № 4, 437—448 (англ.).

Рассмотрены ур-ния, предлагающие различными авторами (Ньютоном, Стокс, Аллен и др.) для определения скорости оседания одиночных шарообразных частиц, и основные факторы, затрудняющие применение этих ур-ний при проектировании отстойников (отклонение формы частиц от шарообразной, взаимное влияние частиц при групповом оседании, движение воды в отстойнике и др.). В. Реутский

10582. Обработка при помощи гидроциклона. Горалкова (Uprava hydrocyklonem. Hořálková E.), Stavivo, 1956, 34, № 6, 210—212 (чеш.; рез. рус., нем.).

Приводится описание работы гидроциклонов и даются рекомендации по их использованию для классификации различных видов керамич. сырья. Е. Стефановский

10583. Техника смешения. Руссе (Les techniques du mélange. Mélangeurs, agitateurs, malaxeurs, pétrins, remueurs, atomiseurs, masticateurs. Roussel J.), Peintures, pigments, vernis, 1955, 31, № 6, 519—528 (франц.).

Описаны принципы действия и конструкции аппаратов для смешивания различных в-в: газов или паров, жидкостей, густых пастообразных масс, порошков, гранулированных твердых в-в и эластичных твердых тел. Н. Аграненко

10584. Смешение как один из процессов производства в химической и пищевой промышленности. Часть I. Часть II. Эрдменгер (Das Mischen als Teil der Verfahrenstechnik in der Chemischen und Lebensmittel-Industrie, I. Teil. II. Teil. Erdmenger R.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1954, 56, № 10, 846—850; № 12, 1012—1018 (нем.).

I. Даны общие сведения о процессе измельчения и о распределении частиц измельчаемого в-ва по их

размерам. Описаны смешение нескольких газов, распыление жидкостей в газе и образование пылегазовых смесей. Рассмотрено растворение газов в жидкости, а также смешение жидкостей с образованием молекулярных р-ров. В. Жужиков

II. Описана аппаратура: для получения колл. суспензий и эмульсий при частицах диспергируемой фазы размером  $5 \cdot 10^{-8}$ — $10^{-7}$  см; для растворения твердых тел в жидкостях; для смешения зернистых материалов, а также высоковязких пластичных материалов, при обработке которых исключается возможность турбулентного движения смешиваемых масс. Е. Хургия

10585. Сравнительная оценка оборудования для сухого смешения. Адамс, Бейкер (An assessment of dry blending equipment. Adams J. F. E., Baker A. G.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1956, 34, № 1, 91—107 (англ.).

Описан метод оценки различных видов оборудования для сухого смешения. Метод, основанный на применении законов статистики, позволяет определить степень сухого смешения двух компонентов с помощью показателя вероятности. Изучалось влияние исходных соотношений двух компонентов на допустимые колебания в составе конечной смеси. Эксперименты заключались в смешении полилена в форме кубиков размером 4 мм и смеси полилена с сажей в форме кубиков размером 3 мм. Для случая малых кол-в примесей, применяя правило Пуассона, выведено ур-ние:  $P(x) = e^{-m} \cdot m^x / (x!)$ , где  $P(x)$  — вероятность нахождения  $x$  черных частиц в пробе из  $n$  частиц;  $e$  — основание натуральных логарифмов;  $m = n\theta$  — среднее число черных частиц в пробе из  $n$  частиц, отобранной из смеси;  $\theta$  — пропорциональное содержание черных частиц в смеси. Рассмотрены методы анализа проб. Л. Хахин

10586. Конструкция и эксплуатационные особенности уплотнений, применяемых в оборудовании, предназначенном для перекачивания жидких металлов. Сайган, Стелл (Freeze-seal valves and pumps. Design and operation. Cygan R., Stelle A. M.), Chem. Engng Progr., 1956, 52, № 4, 157—159 (англ.).

Для уменьшения опасности порчи поверхности вала твердыми включениями, содержащимися в жидких металлах, внутреннюю поверхность уплотнения выполняют с небольшой конусностью около 7/1000 и устанавливают уплотнение большим диаметром внутри. При этом твердые включения, содержащиеся в жидком металле, выдавливаются из уплотнения и не попадают в тонкий кольцевой зазор. Описан ряд конструкций уплотнений, устанавливаемых вместо обычных уплотнений на промышленных насосах, предназначенных для перекачивания жидкостей при высокой т-ре. Приведены номограммы для определения мощности охлаждающего устройства при работе насосов с жидким натрием в диапазоне т-р 405—640°. Для предотвращения коррозии шеек валов содержащимися в жидком металле кислородом рекомендуется применять в зоне уплотнения защитную атмосферу нейтр. газа, а также снижать содержание кислорода в жидком металле до 0,005% по весу. Р. Торнер

10587. Неустановившийся тепловой поток и накопление тепла в толстостенных массах. Гейслер (Nichtstationäre Wärmeströmung und Wärmespeicherung in dickwandigen Massen. Geisler K. W.), Allgem. Wärmetechnik, 1953, 4, № 9, 185—191 № 11/12, 251—252 (нем.).

10588. Метод скоростного определения коэффициентов тепло- и температуропроводности без отбора проб. Янкелев Л. Ф., Стр-во предприятий нефт. пром-сти, 1956, № 5, 14—17

Разработан метод быстрого определения коэфф. тепло- и температуропроводности, применимый для

исследования грунтов, твердых и вязких нефтепродуктов, теплоизоляционных и строительных материалов. Метод сводится к введению в исследуемый материал тонкого металлич. зонда, имеющего цилиндрич. форму, и наблюдению за изменением его т-ры. Изложена теория метода, выведены дифференциальные ур-ния и выполнено их численное интегрирование, по результатам которого построены кривые, облегчающие вычисление коэфф. Описана методика выполнения измерений и приведены данные определения тепловых характеристик асбозурита, минер. ваты и диатомового кирпича.

Ю. Петровский

**10589.** Исследование теплоотдачи при турбулентном течении жидкостей в узких каналах прямоугольного сечения. Царенко Н. В., Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1956, 17, 143—153

Изучена теплоотдача при охлаждении воды, протекающей в каналах прямоугольного сечения в области  $Re = (10 \div 60) \times 10^3$ . Опыты проводились в трех каналах сечением  $1,8 \times 19,5$  мм,  $3,2 \times 19,3$  мм и  $6,6 \times 19,5$  мм при длине 600 мм. Опытные данные выражаются соотношением:  $Nu = 0,023 Re^{0,8} \times Pr^{0,4}$ , причем отклонения лежат в пределах  $\pm 8\%$ . Установлено, что форма сечения мало влияет на интенсивность теплоотдачи в области развитой турбулентности, причем введение эквивалентного диаметра позволяет учесть это влияние.

Ю. Петровский

**10590.** Общая основа для обобщения данных по теплоотдаче при естественной и принудительной конвекции относительно горизонтального цилиндра. Лемлик, Хок (A common basis for the correlation of forced and natural convection to horizontal cylinders. Lemlich Robert, Hoke Ronald), A. I. Ch. E. Journal, 1956, 2, № 2, 249—250 (англ.)

Предлагается методика обобщения данных по теплоотдаче от горизонтальной цилиндрической трубы к потоку, обтекающему трубу в направлении, перпендикулярном ее оси в условиях естественной и принудительной конвекции. Приняты следующие допущения: 1) толщина приведенной пограничной пленки  $\delta$  одинакова по всей поверхности трубы; 2) приведенная пленка имеет однообразную т-ру:  $t = (t_0 + t_s)/2$ , где  $t_0$  и  $t_s$  — т-ры жидкости в потоке и стенки трубы; 3) эффективная скорость потока  $U$  постоянна; 4) сопротивление потоку оказывается цилиндром с диаметром  $(D + 2\delta)$ , где  $D$  — диаметр трубы. Обобщение данных производится на графике в системе координат  $Nu/Pr^{0,3} \sim Re$ . Эксперим. данные по естественной конвекции обрабатываются следующим образом: 1) определяется  $B = (D/2) \cdot (e/2)(Nu - 1)$ ; 2) подсчитывается величина  $C(Re)^2 = [\pi (D + 2\delta)^2 \cdot (\rho_0 - \rho_f) \cdot g \cdot \rho_0] / (2\mu_0^2)$ , где  $\rho_0$  и  $\rho_f$  — плотность жидкости в потоке и у стенки трубы,  $\mu_0$  — вязкость жидкости в потоке,  $g = 9,81$  м/сек<sup>2</sup>. Подсчитывается сопротивление потоку  $C$  и находится  $Re'$ ; 3) из выражения  $Re' = (D + 2\delta) \cdot U$  и  $\rho_0/\mu_0$  определяется  $u$ ; 4) подсчитывается  $Re = D \cdot u \cdot \rho_f/\mu_f$  и на основе этого значения  $Re$  опытные данные наносятся на график. Обработка таким способом многочисленных опытных данных из литературных источников показала, что отклонения отдельных результатов от усредняющей прямой не превышают  $\pm 10\%$ .

А. Ровинский

**10591.** Приближенное теоретическое решение задачи конвективного теплообмена при плавлении и затвердевании. Ткачев А., Холодильн. техника, 1956, № 2, 50—54

Дано решение дифференциальных ур-ний теплообмена при вынужденном и свободном движении жидкости вдоль пластины с учетом процессов затвердевания или плавления. Показано существенное влияние рассмотренных процессов на величину коэфф. теплоотдачи. Решение

позволяют учесть влияние физ. свойств жидкости и, в частности, критерия  $Pr$ .

А. Ровинский

**10592.** Исследование влияния скорости принудительного движения жидкости на теплообмен при кипении под давлением. Стояшин Н. Г., Ж. техн. физики, 1953, 23, 11, 1920—1930

Приводятся результаты опытов по изучению теплоотдачи при кипении движущейся воды. Скорость движения воды изменялась от 0,9 до 3,1 м/сек, а давление от 1 до 4 атм. При низких тепловых нагрузках поверхности нагрева процесс теплоотдачи определяется только вынужденным движением жидкости, а при высоких массообменом.

М. Михеев

**10593.** Метод определения коэффициентов теплоотдачи в слое зернистого материала. Караваев Н. М., Майков В. П., Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1956, № 6, 89—100

Для определения коэфф. теплоотдачи при нагревании слоя зернистого материала потоком горячего газа в адиабатич. условиях предложен способ применения результатов теоретич. решения задачи нагревания неподвижного слоя. Дано аналитич. решение для всех значений критерия  $Y = \alpha_f H / (W \cdot C_q)$ , полученное в предположении, что передача тепла вдоль слоя теплопроводностью отсутствует; в этом выражении:  $\alpha_f$  — коэфф. теплоотдачи, отнесенный к единице объема слоя;  $H$  — высота слоя от его начала до данной точки;  $W$  — скорость движения газового потока и  $C_q$  — уд. объемная теплоемкость потока. Эксперим. проверка метода на слое из стальных шариков диам. 4—6 мм при  $W = 1$  м/сек практически не дала отклонения от расчетных данных.

А. Ровинский

**10594.** Теплообмен между витающими частицами фрезерного торфа и потоком. Таганцева Т. Ф., Торф. пром-сть, 1956, № 5, 30—32

Исследованы лобовое сопротивление витающих частиц фрезерного торфа и теплоотдача к воздушному потоку. Описаны опытная установка и методика работы. Коэфф. лобового сопротивления в области  $Re = 200 \div 4000$  практически не зависит от  $Re$  и закономерно изменяется в пределах 0,5—0,8. Теплоотдача удовлетворительно описывается ур-нием  $Nu = 0,32 \times Re^{0,9}$ . На основании эксперим. данных показано существенное различие в характере обтекания витающих частиц неправильной и шарообразной форм. Ю. Петровский

**10595.** Теплопередача во влажных пористых веществах с различной структурой. Кришнер, Эсдорн (Die Wärmeübertragung in feuchten, porigen Stoffen verschiedener Struktur. Krischer O., Esdorn H.), Forsch. Geb. Ingenieurwesens, 1956, 22, № 1, 1—8 (нем.)

Рассмотрен процесс передачи тепла во влажных пористых материалах и экспериментально определены коэфф. теплопроводности ( $T$ ). Даны описание эксперим. установки, методики проведения опытов и их результаты. Для качеств. оценки процесса  $T$  принята модель тела из параллельно или последовательно расположенных плоских слоев твердого в-ва и воздушных прослоек. При влажных поверхностях перенос тепла осуществляется за счет  $T$  твердого материала, воды, воздуха и диффузии паров с увлажненных поверхностей пор, а при сухих — только за счет твердого материала и воздуха.

Э. Нигин

**10596.** Взаимодействие твердых частиц и жидкости или газа в неподвижном и движущемся слоях. Неподвижный слой мелких частиц. Амундсон (Solid-fluid interactions in fixed and moving beds. Fixed beds with small particles. Amundson Neal R.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 1, 26—35 (англ.)



Получены аналитич. решения задач неадиабатич. теплообмена в неподвижном цилиндрич. слое частиц при наличии источников тепла для частиц настолько мелких, что возможно пренебречь их внутренним термич. сопротивлением. Для решения задач применены операционные методы; дифференциальные ур-ния в частных производных, описывающие явления, приводятся к безразмерному виду, затем применяется конечное интегральное преобразование. Используются также преобразования Лапласа и Фурье. Получены аналитич. зависимости для случаев, в которых можно пренебречь аксиальным перемешиванием газа (жидкости). Решены задачи о переходном режиме и р-ции на синусоидальное изменение т-ры газа (жидкости) на входе. Приведен численный пример расчета. Выведены также ур-ния для определения т-ры газа (жидкости) и материала в любой точке слоя при наличии аксиального перемешивания потока. С. Забродский

**10597. Взаимодействие твердых частиц и жидкости или газа в неподвижном и движущемся слоях. Неподвижные слои крупных частиц. Амундсон (Solid-fluid interactions in fixed and moving beds. Fixed beds with large particles. Amundson Neal R.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 1, 35—43 (англ.)**

Решена задача неадиабатич. теплообмена между потоком и неподвижным слоем зернистого материала, аналогичная рассмотренной ранее (см. предыдущий реферат), но для крупных частиц, термич. сопротивление которых нельзя пренебречь. Задача решена операционными методами при помощи преобразований Лапласа, Фурье и конечного интегрального преобразования с ядром, содержащим функцию Бесселя. Выведены общие ур-ния для локальной и средней т-р жидкости при отсутствии аксиального перемешивания. Дан численный пример определения средней т-ры потока жидкости на выходе из слоя при переходном режиме и нахождения практич. длительности перехода. Выведены ур-ния для т-ры материала и газа (жидкости) при наличии аксиального перемешивания жидкости. Коэфф. радиального и аксиального перемешивания жидкости. приняты постоянными, но неодинаковыми (анизотропное перемешивание). Рассмотрены также два частных случая: 1) при отсутствии выделения тепла, 2) при наличии стационарного состояния.

С. Забродский

**10598. Взаимодействие твердых частиц и жидкости или газа в неподвижном и движущемся слоях. Две задачи для движущегося слоя. Сигмунд, Манро, Амундсон (Solid-fluid interactions in fixed and moving beds. Two problems on moving beds. Siegmund Charles W., Munro Wm. D., Amundson Neal R.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 1, 43—50 (англ.)**

Рассмотрены две задачи: 1) тепловой расчет неадиабатич. цилиндрич. противоточного реактора с движущимся слоем; 2) расчет изотермич. противоточного адсорбера с движущимся слоем насадки при произвольной форме изотермы адсорбции. Приведены ур-ния для локальной и средней т-ры газа (жидкости) на выходе из теплообменника, средней т-ры частиц на любом уровне, теплопотерь через стенку реактора. Дан способ численного расчета адсорбера с помощью метода конечных разностей для двух случаев, когда  $K < 1/2$  и  $K > 1/2$ , где  $K = D(\Delta\theta)/[(\Delta r)^2 [1 + f'(c/a)]]$ ;  $D$  — коэфф. диффузии;  $\Delta\theta$  — элемент времени,  $\Delta r$  — элемент радиуса шара (частицы);  $c$  — конц-ия адсорбата в порах шара на расстоянии  $r$  от центра;  $a$  — пористость слоя. Приведен численный пример расчета длины противоточного адсорбера.

С. Забродский

**10599. Кремнийорганические теплоносители. Ба к-**

**ластов А. М., Григорьев В. А., Пром. энергетика, 1956, № 6, 1—4**

Экспериментально определены теплоемкость и плотность тетракрезилоксисилана (I), а также вязкость, теплопроводность, термостойкость, коррозионная активность и гигроскопич. свойства I и тетракрезилоксисилана (II). Исследования термич. стойкости проводились при  $314^\circ$  в течение 563 час; заметного разложения теплоносителей не обнаружено. Испытания показали, что в статич. условиях коррозии углеродистой стали, латуни, меди и диоксида алюминия практически отсутствует. Гидролиз теплоносителей идет с образованием геля кремневой к-ты и соответствующего гомолога фенола, например, по ур-нию:  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_4\text{Si} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4 + 4\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ .

А. Ровинский

**10600. Распределение потока в параллельном пучке нагреваемых каналов. Грубер, Хайман (Flow distribution among parallel heated channels. Gruber Alan R., Human Seymour C.), A. I. Ch. E. Journal, 1956, 2, № 2, 199—205 (англ.)**

В теплообменных устройствах с высокой тепловой нагрузкой (напр., в ядерных реакторах, парогенераторах и др.) вследствие значительного изменения плотности теплоносителя распределение его между трубками параллельного пучка в сильной степени зависит от тепловой нагрузки и размеров отдельных трубок. Даны общие аналитич. решения для зависимости характера распределения потока от этих факторов. Равномерное распределение может быть достигнуто устройством в трубках дополнительных сопротивлений (напр., диафрагм), чтобы изменение падения напора вследствие колебания тепловой нагрузки мало сказывалось на общем падении напора в трубке. Рассмотрены условия работы таких диафрагм при полной и неполной тепловой нагрузке реактора, а также полученные аналитич. выражения для расчета диафрагм. Применение полученных ур-ний для определения условий равномерного распределения потока в трубках теплообменных устройств высокой интенсивности поясняется численным примером.

А. Ровинский

**10601. Общие принципы и новый метод составления энергетических балансов химических процессов. Ш а р г у т (Ogólne zasady bilansowania energetycznego procesów chemicznych oraz nowa metoda bilansowania. Szargut Jan), Zesz. nauk. Politechn. śląskiej, 1956, № 5, 81—152 (польск.)**

Описан метод, основанный на использовании теплоты горения, но примененный к соединениям, в состав которых, кроме C, H, O, N, входят и другие элементы, напр. S. Этот метод предназначен для процессов, связанных с большими тепловыми эффектами. С. Яворовская

**10602. Новая техника сжигания. Годель (Une nouvelle technique de combustion. Godel Albert), Flamme et thermique, 1956, 9, № 92, 13—25, 33—37 (франц.)**

Описан метод сжигания твердого топлива в псевдооживленном слое на механич. колосниковой решетке с пульсирующей подачей воздуха при частоте пульсаций ниже звуковой. Испытания на ползаводской топке и на котле малой производительности дали хорошие результаты.

З. Хаймский

**10603. Контактные теплообменники. Шимонек (Kontaktní výměníky tepla. Šimonek J.), Strojrenství, 1956, 6, № 5, 303—309 (чеш.; рез. русск. нем., англ.)**

Составлены ур-ния материального и теплового балансов теплообменников для охлаждения и насыщения газов при непосредственном их контакте с водой. Рассмотрены также процесс охлаждения газа в поверхностных теплообменниках.

А. Ровинский

**10604. Сравнительная характеристика различных размещенной насадки в градирнях. Келли, Суанн**

сон (Comparative performance of cooling tower packing arrangements. Kelly Neil W., Swenson Leonard K.). Chem. Engng Progr., 1956, 52, № 7, 263—268 (англ.).

Исследована эффективность различных деревянных решетчатых насадок, применяющихся в градирнях (Г). Опыты проводились в Г квадратного поперечного сечения (площадь сечения по внутреннему контуру  $3,05 \text{ м}^2$ ) высотой  $\sim 15 \text{ м}$  с двойными деревянными стенками, между которыми находилась воздушная прослойка. Снаружи Г изолирована слоем пеностирола толщиной  $50 \text{ мм}$ . Состояние воздуха на входе в Г (влажностермодинамическое и т-ра) автоматически поддерживались неизменными; выходящий из Г воздух был близок к насыщению; разность показаний сухого и влажного термометров не превышала  $0,5^\circ$ . Т-ра поступающей воды в большинстве опытов составляла  $49^\circ$ ; т-ра по влажному термометру в воздушном потоке равнялась  $24^\circ$ . Исследованы 8 различных типов деревянных насадочных решеток (доски положены плашмя, установлены на ребро вертикально и под углом, расположены с одной и с обеих сторон несущих брусьев и др.), расстояние между которыми по вертикали изменялось от  $230$  до  $600 \text{ мм}$ ; взаимное размещение решеток исключало возможность падения водяных струй без попадания их на распыляющие элементы решеток. Установлено, что на основную характеристику Г, определяемую выражением  $\kappa \cdot a \cdot V/L$  (где  $\kappa$  — общий коэфф. переноса энтальпии;  $a$  — уд. контактная поверхность, отнесенная к единице рабочего объема Г;  $V$  — объем Г, приходящийся на единицу ее поперечного сечения;  $L$  — весовая скорость воды, отнесенная к единице поперечного сечения Г), влияют следующие факторы: соотношение весовых скоростей воздуха и воды; высота насадочной части Г; геометрия, характеристики решеток; в небольшой степени влияет т-ра горячей воды. Для зафиксированного соотношения потоков воздуха и воды величина  $\kappa \cdot a \cdot V/L$  не зависит от т-ры воздуха по влажному термометру и нагрузки по воздуху (если последняя лежит в пределах, характерных для промышленных холодильников). Влияние концевых участков невелико. Потеря напора для потока воздуха определяется скоростью, числом решеток и их геометрич. характеристиками, нагрузкой по воде и относительной скоростью воздуха и падающей воды. Опытные данные представлены в таблицах и на графиках, а также обобщены эмпирич. ур-ниями. Исследования, выполненные на действующих промышленных Г, подтверждают выводы, полученные на модели.

Ю. Петровский  
10605. Расчет конденсатора для паро-газовой смеси. Брас (How to design cooler-condensers. Bras G. H. P.). Petrol. Refiner, 1956, 35, № 6, 177—185 (англ.).

Предложен упрощенный метод расчета теплообменной поверхности холодильников-конденсаторов для паро-газовых смесей, являющийся модификацией известного метода Колборна и Хоугена (Colburn A. P., Hougen O. A., Industr. and Engng Chem., 1934, 26, 1178). Основное расчетное ур-ние не содержит коэфф. массообмена:  $h_0(t_c - t_w) = h_g[\Delta t + (F'\Delta p/p_g)] = u(t_g - t_w)$ , где  $h_0$  — коэфф. теплопередачи через слой конденсата, пленку загрязнений, стенку трубы и пленку воды;  $h_g$  — коэфф. теплоотдачи со стороны паро-газовой смеси;  $u$  — общий коэфф. теплопередачи;  $t_c, t_w, t_g$  — т-ры конденсата, воды и паро-газовой смеси;  $\Delta t = t_g - t_c$ ;  $p_g$  — среднелогарифмич. парц. давление неконденсирующихся газов в газовой пленке;  $\Delta p = p_c - p_v$  (здесь  $p_c, p_v$  — парц. давление пара на границе раздела газ — жидкость и в основном потоке паро-газовой смеси);  $F'$  — коэфф., значение которого определяется

физ. свойствами смеси в данном сечении (мол. вес, теплота конденсации, теплоемкость, Pr). Приведенное ур-ние решается аналитически или графически для ряда точек по высоте трубок конденсатора, что позволяет затем определить методом графич. интегрирования требующуюся поверхность теплопередачи, чем исключается необходимость в ряде последовательных приближений. Применение метода показано на примере расчета конденсатора для  $\text{CO}_2$ , насыщ. влагой, которая охлаждается с т-ры  $95$  до  $35^\circ$ . Расхождение с результатами, полученными точным методом, оценивается в  $0,5\%$ . Для сравнения выполнен расчет другими приближенными методами, дающими значительные расхождения.

Ю. Петровский  
10606. Доклады на IX Международной конференции по холоду в Париже 1955 г. Комиссия 2. Теплопередача, изоляция, контрольно-измерительные приборы. Глазер. Комиссия 9. Исследование и преподавание по технике производства холода. Эмблик (Vorträge auf dem IX. Internationalen Kältetage in Paris 1955. Kommission 2: Wärmeübertragung, Isolierung, Meßinstrumente. Glaser H. — Kommission 9: Forschung und Unterricht auf dem Gebiet der Kältetechnik. Emblik E.). Kältetechnik, 1956, 8, № 8, 253—257 (нем.).

10607. Эффект Джоуля — Томсона для фреона-12. Шмидтке (Joule — Thomson coefficients for freon-12. Schmidtke Richard A.). J. Wash. Acad. Sci., 1956, 46, № 5, 137—141 (англ.).

Исследован эффект Джоуля — Томсона для фреона-12 (дихлордиформетана) в области давл.  $1,05\text{—}3,5 \text{ атм}$  и т-р  $38\text{—}150^\circ$ . Фреон сжимался в 4-ступенчатом компрессоре производительностью  $4,6 \text{ м}^3/\text{час}$  и нагревался до нужной т-ры в медном змеевике диам.  $6 \text{ мм}$  и длиной  $2,1 \text{ м}$ , погруженном в растительное масло. Дросселирование газа производилось через фарфоровый фильтр с микропорами; диаметр фильтра  $25 \text{ мм}$ , длина  $75 \text{ мм}$ . Разность давлений измерялась ртутным манометром с точностью до  $0,0035 \text{ кг/см}^2$  (ошибка измерения  $\pm 0,3\%$ ); разность т-р определялась 3-спайной медно-константановой дифференциальной термопарой с точностью до  $0,005^\circ$  (ошибка измерения  $\pm 1\%$ ). Одновременно измерялись абсолютные давление  $p$  и т-ра  $T$ . Коэфф. Джоуля — Томсона  $\mu$  град/атм определен с точностью до  $\pm 1\%$ . Результаты исследования представлены в табличной и графич. формах, выражающих зависимость  $\mu$  от  $p$  и  $T$ . На основании опытных данных установлены значения уд. объема и коэфф. сжимаемости, которые хорошо совпадают с данными других исследователей.

Ю. Петровский  
10608. Замечания к статье: Келс, Орфео, Мирс «Термодинамические свойства дихлордиформетана». Мак-Харнесс, Эйсман (...And du Pont replies to the paper by Messrs. Kells, Orfeo and Mears. McHarness R. C., Eisman B. J., Jr.). Refrig Engng, 1955, 63, № 10, 50 (англ.).

На основе новейших данных о термич. свойствах фреона-12 (I) проведена сравнительная оценка ур-ний состояния и давления насыщ. паров I, предложенных авторами (РЖХим, 1956, 27922), а также Келсом и др. (РЖХим, 1956, 56935). Показано, что ур-ния авторов дают меньшие отклонения от опытных данных.

А. Ровинский  
10609. Износостойчивость компрессоров фреоновых холодильных машин типа ФАК. Элькин И., Жученко В. (Verschleißversuche an Frigen-12-Verdichtern für die gewerblichen Kälte-Aggregate FAK. Elkin I., Schutschenko W.). Kälte, 1955, 8, № 9, 306—310 (нем.).

Перев. см. РЖХим, 1955, 48043.  
10610. Выпаривание под вакуумом и регулирование уровня жидкости в выпарных аппаратах. Енин И. а

(Zahušťování solanky ve vakuovém trojčlenu a regulace hladiny. Jeništa Václav), Průmysl potravin, 1955, 6, № 6, 298—299 (чеш.).

При выпаривании кристаллизующихся р-ров в 3-корпусной установке (аппараты с центральной циркуляционной трубой) выгрузка кристаллов производится с помощью присоединения к нижней части выпарных аппаратов дополнительных сосудов, в которые оседают кристаллы. После выгрузки кристаллов происходит отсоединение этих сосудов от выпарного аппарата с помощью вентилей. Опорожнение сосудов осуществляется струей маточного р-ра. Такой способ позволяет осуществлять выгрузку кристаллов без снижения вакуума в выпарных аппаратах. Предлагается также на линиях, по которым поступает р-р из предыдущего корпуса в последующий, устанавливать промежуточные сосуды на уровне р-ра в предыдущем корпусе. Р-р из последнего корпуса забирается с помощью такого же промежуточного сосуда и барометрич. трубы. Установка промежуточных сосудов гарантирует постоянство уровней р-ров в выпарных аппаратах.

З. Бобырь

**10611. Одновременный массо- и теплообмен между паром и жидкостью в двухкомпонентных системах. Грамман (Gleichzeitiger Stoff- und Wärmeaustausch zwischen Dampf und Flüssigkeit in Zweikomponentensystemen. Grassmann P.), Chem.-Ingr.-Techn., 1956, 28, № 4, 270—274 (нем.; рез. англ., франц.)**

Благодаря наличию разности жидкости и испаряющегося в ней пузырька пара, одновременно протекают процессы массо- и теплообмена; конц-ии в пограничном слое и в массе жидкости оказываются различными. В условиях опытов, проводимых при одинаковых т-рах жидкости и пара, т. е. при отсутствии теплообмена, конц-ии в массе жидкости и в пограничном слое различаются только в течение времени образования пузырька при истечении пара через отверстие ( $< 0,04$  сек.). При этом весь перепад конц-ий имеет место со стороны пара. Исходя из сравнения значений коэфф. массопередачи, найденных по данным опытов, проведенных при указанных условиях, и при наличии теплообмена между паром и жидкостью, сделано заключение о том, что для систем этанол — вода и азот — кислород доминирующую роль в массопередаче между пузырьком пара и жидкостью играет сопротивление со стороны пара. Отмечается неприемлемость двухпленочной теории для объяснения процесса массообмена в системах жидкость — жидкость, так как наличие устойчивых пограничных пленок, передача массы через которые происходит путем диффузии, может иметь место только на неподвижных поверхностях раздела. Процесс массообмена рассматривается в связи с имеющей место в паровом пузырьке циркуляцией, приводящей к обновлению поверхности. Исходя из предположения, что время обновления поверхности равно диаметру пузырька, деленному на скорость его всплывания, выведено критериальное ур-ние для определения коэфф. массопередачи от пузырька пара к жидкости:  $Nu \approx 2V Re/\pi$ , где  $\pi = 3,14$ ,  $Nu$  и  $Re$  — критерии Нуссельта и Рейнольдса для пара. Для систем этанол — вода и азот — кислород эксперим. точки хорошо располагаются на прямых линиях в координатах  $\lg Nu - \lg Re$ , однако рассчитанные по приведенному ур-нию коэфф. массопередачи оказываются значительно ниже эксперим. Это объясняется тем, что время обновления поверхности, вероятно, меньше, чем принято при выводе ур-ния. Кроме того, при выводе принято, что пузырек имеет сферич. форму. При этом не учитывается увеличение поверхности за счет капиллярных волн на поверхности пузырьков.

В. Коган

**10612. Массоотдача в жидких металлах. Дани,**

Бонилла, Ферстенберг, Гросс (Mass transfer in liquid metals. Dunn W. E., Bonilla C. F., Ferstenberg C., Gross B.), A. I. Ch. E. Journal, 1956, 2, № 2, 184—189 (англ.).

Исследована массоотдача при растворении Pb, Sn, Cd и Zn в Hg при комнатной т-ре. Массоотдача в условиях свободной конвекции изучалась на горизонтально расположенных цилиндрич. образцах, помещенных в неподвижную ртуть, при значениях  $Gr \times Sc = 10^7 \div 10^9$ . Для исследования массоотдачи при вынужденной конвекции осуществлялось растворение Zn-труб, через которые пропускалась Hg при  $Re = 1200 \div 12\ 000$ , а также растворение Pb-шариков, образующих неподвижный слой, через который протекала Hg при  $Re = 20 \div 1000$ . Приведены описания опытных установок и методики работы. Установлено, что закономерности, описывающие массоотдачу при растворении металлич. и неметаллич. тел, являются общими. Результаты показали, что для исследованных систем характерна аналогия между процессами тепло- и массообмена; в соответствующих критериальных ур-ниях критерии теплового подобия заменяются критериями диффузионного подобия ( $Pr$  на  $Sc$ ,  $Nu$  на  $Sh$ ); в выражении  $Gr$  группа  $(\beta \cdot \Delta T)$ , выражающая термич. расширение жидкости, заменяется на  $[\beta_c(c_1 - c)]$ , которая выражает увеличение объема жидкости вследствие растворения в ней твердого в-ва ( $\beta_c$  — коэфф. расширения при растворении,  $m^3/kg$ ;  $c, c_1$  — конц-ии р-ра в основной его массе и на границе раздела фаз,  $kg/m^3$ ). Испытуемые образцы предварительно обрабатывают к-той и амальгамируют, что исключает возможность образования пленки окислов и обеспечивает мгновенное и однородное смачивание ртутью всей поверхности образца; в таких условиях отсутствует дополнительное сопротивление переносу на границе раздела фаз.

Ю. Петровский

**10613. О способах выражения движущей силы диффузионных процессов. Плановский А. Н., Касаткин А. Г., Хим. пром-сть, 1953, № 9, 32—38**

На основании рассмотрения применяемых способов выражения движущей силы диффузионных процессов сделан вывод, что правильными способами выражения движущей силы являются основанные на общих законах массопередачи способ средней движущей силы и способ единиц переноса. Указано, что 1-й способ целесообразно применять при расчете аппаратов, в которых поверхность фазового контакта может быть вычислена, а 2-й — для расчета аппаратов с неопределенной поверхностью фазового контакта. Расчет по указанным способам может быть произведен аналитич. путем при условии линейной равновесной зависимости и путем график. интегрирования и график. определения числа ступеней изменения конц-ий при условии, что система не следует законам правильных р-ров. Отмечено, что при расчетах и обработке опытных данных не следует применять понятия «теоретич. тарелки» и к. п. д. тарелки. Вместо этого при расчете тарельчатых аппаратов следует пользоваться понятием о числе тарелок, эквивалентном единице переноса.

В. Жутиков

**10614. Теоретическая тарелка и единицы переноса. Стабников В. Н., Хим. пром-сть, 1955, № 7, 39—41**

Высказаны некоторые крит. замечания в связи со статьей А. Н. Плановского и А. Г. Касаткина (см. предыдущий реферат). Автор подчеркивает, что понятием о теоретич. тарелке (ТТ) и к. п. д. реальной тарелки свойственен определенный физ. смысл, пользование этими понятиями практически полезно и удобно, хотя переход от числа ТТ к числу реальных тарелок требует знания кинетич. характеристик контактного устрой-



ства. В настоящее время еще не представляется возможным обоснованно оценить к. п. д. тарелки или правильно рассчитать высоту, эквивалентную единице переноса. Для решения этой задачи требуется накопление, систематизация и обобщение опытных данных.

Ю. Петровский

10615. К вопросу о расчете тарельчатых аппаратов. Плановский А. Н., Касаткин А. Г., Хим. пром-сть, 1955, № 3, 152—156

Предложен метод расчета тарельчатых колонных аппаратов с учетом кинетич. зависимостей, описываемых основными уравнениями массопередачи. В зависимости от характера взаимодействия материалов, участвующих в процессе, тарельчатые аппараты подразделяются на аппараты полного смещения, полного вытеснения и промежуточного типа (Плановский А. Н., Хим. пром-сть, 1944, № 5, 5; № 6, 5). Рассматривая в общем случае тарелку как аппарат промежуточного типа, авторы выводят ур-ния:  $m_{хт} = K_{хв} V_T / L \dots (1)$  и  $m_{ут} = K_{уу} V_T / G \dots (2)$ , где  $m_{хт}$ ,  $m_{ут}$  — число единиц переноса для одной тарелки при выражении движущей силы через конц-ии жидкости  $x$  и пара  $y$ , соответственно;  $K_{хв}$ ,  $K_{уу}$  — коэфф. массопередачи, отнесенные к жидкости и пару;  $V_T$  — объем жидкости на тарелке;  $L$ ,  $G$  — расходы жидкости и пара. Применение ур-ний возможно при известных  $K_{хв}$  или  $K_{уу}$ , определение значений которых как функций гидродинамич. и диффузионных характеристик является основной задачей исследования кинетики массопередачи в тарельчатых аппаратах. Показано применение ур-ний (1) и (2) к определению нужного числа тарелок для заданного разделения и указана форма обобщения результатов исследований в виде критерияльного ур-ния.

Ю. Петровский

10616. Определение основных характеристик ректификационных колонн при разделении бинарных смесей. I. Общие основы и принципы расчета. II. Точные способы расчета тарельчатых колонн. III. Приближенные способы расчета тарельчатых колонн. IV. Способы расчета насадочных колонн. Штаге, Юильфе (Wirksamkeitsberechnung von Rektifizierkolonnen zur Trennung von Zweistoffgemischen. I. Allgemeine Grundlagen und Berechnungsunterlagen. II. Genaue Auswertungsverfahren für Bodenkolonnen. III. Näherungsverfahren für Bodenkolonnen. IV. Berechnungsverfahren für Füllkörperkolonnen. Stage H., Juilfs J.), Chemiker-Ztg., 1953, 77, № 16, 538—542; № 17, 575—579; 1954, 78, № 2, 43—47; № 3, 78—82; № 4, 112—116; № 5, 143—147; № 6, 182—185; № 7, 217—221 (нем.)

I. а). Изложен способ расчета кривой равновесия для бинарной смеси. Описано применение правила Дюринга. Приведены константы Трутона для 130 органич. в-в.

С. Крашенинников

б). Рассмотрен метод анализа разделительной способности ректификационных колонн. При проектировании предварительная лабор. проверка колонн производится в области средних конц-ий при использовании эксперим. равновесных кривых. Для проведения исследования в области высоких и низких конц-ий пользуются относительной летучестью, получаемой экстраполяцией опытных данных. Требуемые в лабораториях равновесные кривые при  $P = \text{const}$  могут быть пересчитаны по данным, полученным при  $t = \text{const}$  (при условии, если действует правило Дюринга). Для пересчета необходимо иметь кривые зависимости общего давления смеси от конц-ии при  $t = \text{const}$  и не менее двух значений упругости пара чистых компонентов. Даются методы определения миним. флегмового числа.

Г. Васюнина

II. а). Описаны аналитич. ступенчатый способ определе-

ния числа теоретич. тарелок при разгонке идеальной смеси с постоянной относительной летучестью компонентов и обычный графич. способ для любых смесей при наличии кривой равновесия. Приведены номограммы и примеры практич. применения способов.

б). Описан графич. ступенчатый способ определения числа теоретич. тарелок ( $n$ ) при разгонке любых смесей с бесконечно большим флегмовым числом (ФЧ) при помощи кривой в координатах: разность между конц-иями легколетучего в паре и жидкости — конц-ия легколетучего в жидкости. Способ распространен на процесс с конечным ФЧ с применением графич. и графоаналитич. приемов, а также двух диаграмм в координатах: конц-ия легколетучего в кубе — конц-ия легколетучего в дистилляте. На одной из этих диаграмм построена серия кривых для различного  $\lambda$  при постоянном ФЧ, а на другой нанесена серия кривых для различных миним. ФЧ при бесконечно большом  $\lambda$ . Приведены номограммы и примеры практич. применения способов.

В. Жужиков

III. а). Описаны приближенные аналитич. способы определения числа теоретич. тарелок. Первый способ основан на предположении, что для рассматриваемых пределов конц-ий участок кривой равновесия может быть заменен прямой. Он в особенности применим при низких и высоких конц-иях легколетучего. Второй способ основан на допущении, что участок кривой равновесия в координатах  $X/(1-X) - Y/(1-Y)$  для рассматриваемых пределов конц-ий может быть заменен прямой. ( $X$  — содержание легколетучего в жидкости и  $Y$  — содержание легколетучего в паре). Приведены примеры практич. применения этих способов.

В. Жужиков

б). Рассматриваются методы расчета необходимого числа теоретич. тарелок для разделения бинарных смесей, основанные на совместном решении ур-ний рабочей линии и кривой равновесия. Приводятся методы расчета для случаев, когда кривая равновесия на отдельных участках может быть выражена ур-нием прямой линии, гиперболы или ур-нием, вытекающим из закона Рауля  $y/(1-y) = ax/(1-x)$ . Приводится номограмма для расчета числа теоретич. тарелок по методу Ун-дервуда.

В. Каган

IV. а). Рассматриваются способы определения числа единиц переноса  $n$ , необходимых для разделения бинарной смеси, в предположении, что молярные расходы жидкости и пара по высоте колонны постоянны. Обсуждаются аналитич. метод и метод графич. интегрирования. Приводятся номограммы для расчета числа единиц переноса, необходимых для разделения идеальных бинарных смесей при бесконечно большом флегмовом числе. Зависимость высоты слоя насадки  $a$ , эквивалентной единице переноса, от определяющих ее параметров выражается ур-нием  $a = h/n = G/ZAPM$ , где  $h$  — общая высота слоя насадки,  $G$  — вес пара, проходящего через единицу площади поперечного сечения колонны в единицу времени,  $Z$  — число молей в-ва, проходящего через единицу поверхности контакта фаз в единицу времени при разности  $p^1 - p = \text{const}$ ,  $A$  — поверхность контакта фаз в единице объема насадки,  $P$  — общее давление,  $M$  — средний мол. вес пара,  $p$  — упругость пара низкокипящего компонента и  $p^1$  — упругость пара низкокипящего компонента в паровой фазе, находящейся в равновесии с жидкостью.

В. Каган

б). Описаны различные приближенные способы расчета насадочных колонн. Начало см. РЖХим, 1956, 53329.

В. Жужиков

10617. Метод материального расчета конденсационной аппаратуры при получении бензола на коксохимических заводах. Кузнецов М. Д., Тр. Хим.-технол. фак. Догаз. индустр. ин-та, 1956, № 1, 19—28

Предложен метод расчета верхней части колонны для отгонки сырого бензола из поглощательных масел, де-

флегматора и конденсатора, позволяющий определить требующееся число тарелок, температурный режим колонны, дефлегматора и конденсатора, составы и кол-во жидких и парообразных фаз в этих аппаратах.

Ю. Петровский

**10618.** К аналогии между противоточным изотопным обменом и абсорбционными процессами. Розен А. М., Докл. АН СССР, 1956, 108, № 1, 122—125

Проведена аналогия между процессами абсорбции и изотопного обмена в системах газ-жидкость, и сделано заключение о тождественности методов расчета обоих процессов. Для оценки эффективности обмена вводятся величины: степень извлечения  $\Gamma = (X_0 - X_n)/(X_0 - y_0/a)$  и степень приближения газовой фазы к равновесию  $\varphi = y_n/(aX_0)$ , где  $X_0$  и  $y_0$  — конц-ии жидкой и газовой фаз на входе в колонну,  $X_n$  и  $y_n$  — то же на выходе из колонны,  $a$  — коэфф. распределения. Приводятся ур-ния для расчета колонн в случае, когда равновесие между жидкостью и газом выражается ур-нием  $y = ax$ .

В. Коган

**10619.** Многоступенчатая абсорбция газов в коксохимической промышленности. Тейт (Multistage gas absorption in the gas and coking industries. Tait J. H.). Gas World, 1956, 143, № 3738 (Suppl.), 69—74, 76 (англ.)

Для очистки газов от примесей рекомендуется применять многоступенчатую абсорбцию (МА) с последовательной промывкой газа в нескольких камерах. Рассмотрены преимущества МА, позволяющей выбранным абсорбентом отделять в каждой ступени один или группу заданных компонентов и осуществлять оптимальные условия абсорбции в каждой ступени (объем камеры, характер насадки, степень орошения и др.). Приведены соображения для выбора насадок скрубберных баков, скорости газа, описаны устройства для распределения жидкости, типовые конструкции многосекционных скрубберов и комбинированных насосов к ним. Приведены некоторые данные, характеризующие эффективность применения МА для удаления аммиака, нафталина и других примесей из коксовых газов. Е. Ровинский

**10620.** Новая аппаратура для абсорбционного разделения газовых смесей. Этерингтон, Фриш, Николсон, Шилайн (A new fluid-solids development for difficult gas separations: fluid char. adsorption process. Etherington Lewis D., Fritz Robert J., Nicholson Edward W., Scheeline Harold W.). Chem. Engng Progr., 1956, 52, № 7, 274—280 (англ.)

Исследовано разделение многокомпонентной смеси ( $N_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$ , углеводороды с 5 атомами С) в тарельчатой колонне с движущимся слоем гранулированного адсорбента. Движение потоков газовой смеси и адсорбента изучалось в стеклянной колонне диам. 300 мм, и в секции промышленной колонны диам. 1,5 м, в которых применены колпачковые тарелки, аналогичные применяемым в абсорбционной и ректификационной аппаратуре. Процесс разделения осуществлялся в стальной колонне диам. 300 мм с 6 колпачковыми тарелками; питание вводилось в среднюю часть, а регенерированный адсорбент подавался на верх колонны. В качестве дистиллата отбирались все компоненты, более летучие, чем углеводороды с 2 атомами С; из колонны производился отбор промежуточных фракций. Основная часть насыщ. адсорбента направлялась в десорбер, где нагревалась до 360°; относительно небольшое кол-во адсорбента подвергалось воздействию т-ры 550—800° в состоянии псевдооживления, которое поддерживалось потоком пара. Затем оба потока смешивались, охлаждалась и подавались на верх колонны. Приведены результаты разделения указанной смеси на ползаводской

установке. Отмечены особенности крупной промышленной установки и сообщены результаты разделения, достигнутые на ней.

Ю. Петровский

**10621.** Коэффициенты полезного действия ступеней экстракционной колонны для жидкостей. Трейбал (Stage efficiencies of liquid extraction columns. Treybal Robert E.). Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 12, 2435—2436 (англ.)

Точное определение к. п. д. ступени затруднено в случае измерений конц-ий только на концах колонны. Для определения к. п. д. предлагается отбирать пробы в двух точках на различной высоте колонны; по анализам содержания растворенного в-ва (РВ) в обеих фазах строится псевдоравновесная кривая в координатах весовая доля РВ в рафинате (абсцисса) — весовая доля РВ в экстракте (ордината). Затем определяется число фактич. ступеней между псевдоравновесной кривой и рабочей линией графич. методом. Поделив число теоретич. ступеней между этими двумя точками на полученное число фактич. ступеней, получают к. п. д. ступени. В случае, когда истинная равновесная кривая на этом участке имеет различный наклон, предлагается определять частный к. п. д. ступени. Через фактич. ступень проводится прямая, параллельная оси ординат. Отношение длины отрезка между рабочей линией и псевдоравновесной кривой к длине отрезка между рабочей линией и истинной равновесной кривой дает частный к.п.д. ступени.

К. Сакодинский

**10622.** Расчет выходов при экстракционных процессах. Фёльдпак (Hozamértékek kiszámítása extrakciós műveleteknél. Földiák Gábor). Magyar kémik. lapja, 1954, 9, № 4, 118—120 (венг.)

На основании ряда работ по разделению масел экстракцией выведено ур-ие для расчета выхода рафината:  $R = (F - ob)/(a - b)$ , где  $R$  — кол-во рафината, кг/час;  $F$  — кол-во р-рителя, кг/час;  $o$  — кол-во исходной смеси, кг/час;  $a$  и  $b$  — коэфф., определяемые из соотношений:  $a = F_r/R$  и  $b = F_e/E$ , где  $F_r$  — кол-во р-рителя, находящегося в рафинате, кг/час;  $E$  — кол-во экстракта, кг/час;  $F_e$  — кол-во р-рителя, находящегося в экстракте, кг/час. Приводится график зависимости выхода рафината (в %) для различных значений  $a$  (0,1—0,5) и дается пример расчета. С. Крашенинников

**10623.** Определение эффективности ползаводского экстракционного аппарата Подбельника. Алесандр, Джентилини (Détermination de l'efficacité d'un appareil semi-industriel d'extraction par solvants le super-contacteur Podbielniak. Alexandre M., Gentilini P.). Rev. Inst. franç. pétrole, 1956, 11, № 3, 389—397 (франц.)

Эффективность изучалась на двух системах: вода — уксусная к-та (УК) — бензол (система I) и вода — УК — метилизобутилкетон (система II). Эффективность аппарата оценивалась по числу полученных теоретич. ступеней  $N$ , определяемых по ур-нию:  $N = \lg(1 - (y_1 - y_2) \cdot (m - a) / [a(y_2 - mx_2) - 1]) / \lg(a/m) - 1$ , где  $a = (y_1 - y_2) / (x_1 - x_2)$  — наклон рабочей линии;  $m$  — наклон равновесной линии;  $x$  — конц-ия УК в тяжелой фазе, г/см<sup>3</sup>,  $y$  — конц-ия УК в легкой фазе, г/см<sup>3</sup>. Для системы I при скорости вращения ротора 5000 об/мин и производительности по легкой фазе 7,5—15 кг/час и по тяжелой фазе 5—10,5 кг/час было получено 7—11 теоретич. ступеней. Опыты проводились по экстракции УК бензолом из воды и водой из бензола. При расчетах принято среднее значение  $m = 0,095$ . Для системы II исследовалась зависимость между эффективностью и производительностью по обеим фазам. При скорости вращения ротора 5500 об/мин, производительности по легкой фазе изменялась в пределах 6—20 кг/час, по тяжелой фазе 10—20 кг/час. При этих условиях получалось от 3,4 до 12,5 теоретич. ступеней. Эффек-

тивность экстрактора растет с увеличением производительности по легкой фазе и уменьшается с увеличением производительности по тяжелой фазе (производительность по другой фазе в это время поддерживается постоянной). При оптимальных скорости вращения и производительности по обеим фазам экстрактор Подбельника дает хорошее разделение и может найти широкое применение в нефтяной промышленности.

К. Сакодынский

**10624.** Сифон экстрактора, не действующий как перелив. Добровекский (Nicht als Überlauf wirkender Heber für Extraktionsapparate. Dobrowsky Alfred), Chemiker-Ztg, 1956, 80, № 13, 417—418 (нем.)

Часто в больших экстракторах периодич. действия, устроенных по принципу Сокслета и служащих для экстракции из твердых в-в, благодаря большому поперечному сечению сифонной трубки, последняя начинает работать как перелив (поперечное сечение испаряющей ветви сифона заполняется неполностью), вследствие чего не происходит опорожнения экстракционной части аппарата, что приводит к резкому падению производительности экстрактора. Для устранения этого недостатка предложено внутри сифонной трубки устанавливать пучок капиллярных трубок по всему поперечному сечению. В этом случае при малых кол-вах конденсата, стекающего из обратного холодильника, сифонируемым р-рителем заполняется лишь некоторая часть капиллярных трубок из общего их числа. В случае увеличения кол-ва стекающего конденсата число капиллярных трубок в сифоне, заполненных р-рителем, возрастает. Незаполненные же капиллярные трубки нормальной работе сифона не мешают. Приведена ф-ла для расчета длительности опорожнения экстракционной части аппарата.

В. Реутский

**10625.** Теплообмен между слоем гранулированного материала и движущимся воздухом. Бюсингер (Wärmetransportproblemen bij de luchtbehandeling van granulaire materialen in gestorte toestand. Businger J. A.), Ingenieur (Nederl.), 1956, 68, № 29, 0.87—0.90 (голл.; рез. англ.)

Рассмотрено изменение т-ры и процесс сушки в слое гранулированного материала при продувании сквозного воздуха и сделаны замечания о величине гидравлич. сопротивления потоку воздуха. А. Ровинский

**10626.** Теория сушки листового материала на обогреваемых вальцах. Ниссан (A theory of drying of sheet materials, by using heated cylinders. Nissan A. H.), Chemistry and Industry, 1956, № 13, 198—211 (англ.)

Процесс сушки ленты на обогреваемых вальцах разбит на 4 фазы. Для каждой фазы составлены дифференциальные ур-ния, решение которых дано в графич. форме. Приведен примерный расчет сушки.

А. Ровинский

**10627.** Проблема перехода к непрерывным методам производства в промышленности. Риесс (Probleme kontinuierlicher Verfahren in der Verbrauchsgüter-Industrie. Riess Kurt), Chem.-Ingr.-Techn., 1955, 27, № 8/9, 457—464 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассматривается и обосновывается стремление к замене периодич. методов произ-ва непрерывными. Указывается, что при рассмотрении непрерывно протекающих процессов произ-ва следует различать среднее и фактич. время пребывания (так называемый спектр времени пребывания) каждой отдельной частицы реакционной массы в реакционном объеме. В частности, рассматриваются спектры времени пребывания в зависимости от особенностей аппаратурного оформления непрерывного процесса (аппарат с мешалкой, каскад аппаратов, трубчатый реактор

или транспортирующий шнек) и объясняются нарушения спектра времени пребывания, возникающие при использовании для осуществления непрерывного процесса произ-ва некоторых из указанных выше аппаратов. На примерах рассмотрены некоторые произ-ва (в том числе тринитротолуола,  $\epsilon$ -напролата и др.) показаны пути устранения рассмотренных нарушений спектра времени пребывания. В. Реутский

**10628.** Теория каталитических реакторов непрерывного действия с неподвижным слоем. Некоторые уравнения теплового баланса. Тревиссо (Teoria dei reattori catalitici continui a letto fisso. Discussione su alcune formulazioni di bilancio termico per un volume differenziale di reattore. Trevisso Carlo), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1954, 12, № 2, 30—41 (итал.)

Проведен сравнительный физ.-математич. анализ некоторых методов расчета теплового баланса для цилиндрич. реактора с неподвижным слоем катализатора и неравномерным распределением т-ры в радиальных направлениях; исследована допустимость некоторых гипотез и упрощений (стационарность режима теплопередачи, независимость ее от скорости газа, равномерная скорость газовой струи и т. д.). На основании анализа всех условий, существующих в реакторе, выведено ур-ние теплового баланса для элемента объема реактора, связывающее теплоту р-ции, коэфф. пористости слоя, коэфф. теплопроводности и т-ру массы катализатора со скоростью р-ции.

З. Бобырь

**10629.** Уравнения характеристики продуктов измельчения мономинеральных руд. Белоглазов Н. К., Зап. Ленингр. горн. ин-та, 1956, 32, № 3, 229—234

Получены новые уравнения для характеристики степени измельчения  $y = (2b_1x^{n_1})/(1 + b_1x^{n_1})$  (1),

$z = e^{-bx^{n_2}(1-bx^{n_2})}$  (2), где  $x$  — крупность частиц, которой соответствует весовой выход по плюсу, равный  $z$ , а по минусу —  $y$  ( $z$  и  $y$  выражены в долях общего кол-ва измельченного материала);  $b_1, n_1, b$  и  $n$  — постоянные, определяемые из опыта. Ур-ния (1) и (2) получены путем уточнения известных ур-ний Андреева и Розина — Раммлера с целью расширения области значений  $x$ , к которой они применимы. Ур-ние (1), в отличие от ур-ния Андреева, из которого оно получено, справедливо при  $y \leq 0.9$ . Ур-ние (2), будучи по виду несколько сложнее ур-ния Розина — Раммлера, из которого оно получено, применимо во всем диапазоне значений  $x$ . По точности ур-ние (2) не уступает ур-нию, предложенному Черным (Черный Л. М., Закономерности гранулометрич. состава продуктов дробления и измельчения. Обогащение руд горно-хим. сырья. Госхимиздат, 1950, вып. 1), но имеет меньшее число постоянных, определяемых из опыта, и более удобно для практич. расчетов.

В. Реутский

**10630 К.** Основные процессы и аппараты химической технологии. Пиларж, Пехоч (Základy chemického inženýrství. Pilař Antonín, Pecho Vladimír, Praha, SNTL, 1956, 378, (2) s., il., 23, 45 Kčs (чеш.)

**10631 К.** Аммиачные холодильные установки в пищевой промышленности. Урбан (Správková chladicí zařízení v potravinářském průmyslu. Učební pomůcka pro záv. školy práce. Urban Milan, Praha, SNTL, 1956, 258, (2) s., il., 16.85 Kčs (чеш.)

**10632 Д.** Рабочие характеристики центробежного экстрактора. Джейкобсен (Operating characteristics of a centrifugal extractor. Jacobsen Frederick M., Jr. Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1954, Iowa State Coll. J. Sci., 1956, 30, № 3, 391—393 (англ.)



Испытан центробежный экстрактор Подбельяка производительностью 450 см<sup>3</sup>/мин. с удерживающей способностью 529 см<sup>3</sup> при скорости вращения ротора 5000 об/мин. Выведено соотношение:  $P = \Delta \rho W^2 (r^2 - V/\pi b) \cdot 2g_c$ , где  $P$  — давление менее плотной жидкости (Ж) на выходе,  $\Delta \rho$  — разность плотностей обеих Ж,  $W$  — скорость вращения ротора,  $r$  — радиус ротора,  $V$  — кол-во тяжелой Ж в роторе,  $b$  — ширина ротора,  $g_c$  — ускорение силы тяжести. Расчеты по определению числа ступеней, величины  $P$ , скорости потоков, условий захлебывания, поясняются на примере извлечения борной к-ты из изоамилового спирта водой. К. Сакодынский

**10633 П. Способ удаления углекислоты из обезуглекислого газа посредством улавливания водой под давлением.** Рустиге, Фишер (Verfahren zur Entfernung der Kohlensäure aus Klärgas mittels Druckwassersäwche. Rustige Hans, Fischer Hugo). Пат. ФРГ 938907, 9.02.56

Предлагаемый способ характеризуется тем, что CO<sub>2</sub> улавливается водой из газа под давл. 80—200 ат. Улавливание ведется периодически в двух насадочных колоннах обычного типа. В то время как в одной колонне идет абсорбция CO<sub>2</sub> из находящегося в ней газа, в другой происходит замена очищенного газа неочищенным. Через определенные интервалы времени (достаточные для окончания процессов в обеих колоннах) колонны обмениваются функциями. Указывается, что расход промывной воды в 4—5 раз меньше, чем при противоточной непрерывной промывке, а конечное содержание CO<sub>2</sub> в очищенном газе составляет ~1%.

Н. Баскина

**10634 П. Осветлитель. Эстрада (Clarifiers. Estrada Rafael).** Пат. США, 2729335, 3.01.56

Осветлитель представляет собой цилиндрич. вертикальный корпус с конич. дном и плоской крышкой, разделенный внутри горизонтально расположенными параллельными полками на ряд отделений, каждое из которых снабжено небольшой входной флокуляционной камерой. Посредством трубчатого стояка с ответвлениями загрязненная жидкость подается под давлением на каждую полку, а осветленная — отбирается с отдельных полок в общий коллектор. В центре каждой полки имеется отверстие с присоединенной трубой, предназначенной для удаления шлама на дно аппарата. Ускорение продвижения осевшего на полке шлама к выходу осуществляется механич. скребками. Для промывки и очистки в аппарат вводятся вода и пар. Осветлитель отличается повышенной производительностью, уменьшенным временем обработки жидкости и возможностью независимой очистки каждой полки.

Ю. Скорецкий

**10635 П. Непрерывнодействующий фильтрующий центрифуги.** Хертрич (Continuous centrifugal filters and method. Hertrich Joseph) [The Western States Machine Co.]. Пат. США 2727629, 20.12.55

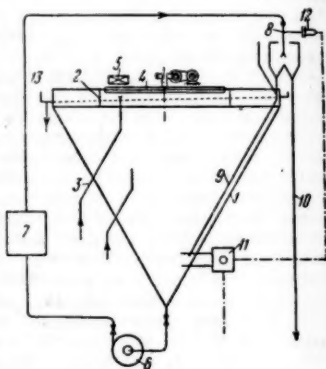
Непрерывнодействующая центрифуга для отделения жидкости от твердого в-ва имеет открытую вращающуюся перфорированную корзину (К), концентрично расположенный внутри К вращающийся питатель и спиральные ребра, непосредственно примыкающие к внутренней поверхности стенки К. Ребра образуют продольные поверхности, захватывающие загружаемый материал вблизи стенки К, причем угол подъема ребер составляет минимально 20°. Ребра имеют внутренние каналы и снабжены отверстиями для подачи промывной жидкости вдоль внутренней поверхности стенки К. Центрифуга снабжена приводом для вращения К и питателя на общей оси в одном направлении,

а также для движения питателя относительно К.

Л. Хазин

**10636 П. Устройство для сепарации взвешенных в жидкости частиц (Means for separating particles suspended in liquids)** [Simon-Carves, Ltd]. Англ. пат. 728195, 13.04.55

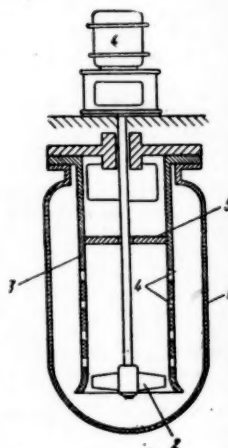
Аппарат для разделения взвешенной в жидкости смеси способных намагничиваться и немагнитных частиц представляет собой конич. резервуар 1, у верхнего конца которого находится кольцевая перегородка 2 из немагнитного материала, опущенная ниже уровня жидкости в резервуаре. Суспензия подается по трубе 3 внутрь пространства, ограниченного перегородкой 2. Над местом выхода суспензии из трубы 3 вращается диск 4 из немагнитного материала, а выше диска установлен неподвижно электромагнит 5, создающий сильное местное магнитное поле. Магнитные частицы, находящиеся в омывающей диск снизу жидкости, агломерируются, пристаю к диску, выносятся из магнитного поля и падают затем на дно резервуара. Отсюда магнитная суспензия забирается насосом 6, пропускается через размагничивающее устройство 7 и подается в сборник, состоящий из двух камер и снабженный качающейся гибкой трубой 8. Из сборника суспензия либо поступает по трубе 9 снова в резервуар (если ее уд. вес недостаточен), либо при достаточном уд. весе удаляется по трубе 10 в качестве полупродукта. Для измерения уд. веса суспензии служит устройство 11, управляющее посредством пневматич. привода 12 положением трубы 8. Слив жидкости с немагнитными частицами осуществляется через желоб 13. Ю. Скорецкий



**10637 П. Аппарат для смешения жидкости с газом или с другой жидкостью.**

Шлимбах (Mischer zum Mischen einer Flüssigkeit mit einem Gas oder einer anderen Flüssigkeit. Schlimbach August) [Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg A.-G.]. Пат. ФРГ 929727, 4.07.55

Описывается аппарат с пропеллерной мешалкой, предназначенный для смешения жидкости с газом или для смешения двух жидкостей со значительно различающимися уд. весами. Мешалка находится в корпусе 1 аппарата и состоит из пропеллера 2, вращающегося внутри трубы-диффузора 3, в стенках которого просверлены ряды радиальных отверстий 4. При работе мешалки жидкость движется снизу вверх через диффузор, закрытый сверху глухой перегородкой 5. Жидкость, на-



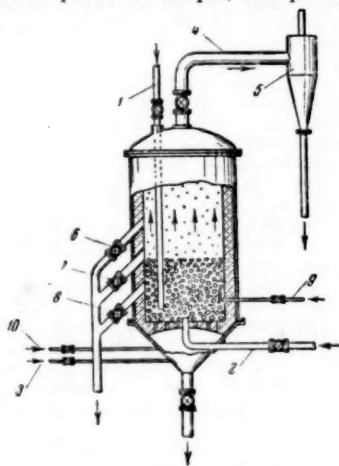
ходящаяся под напором, вытекает с большой скоростью через 4. Вследствие этого в кольцевом пространстве между диффузором и стенкой корпуса 1 устанавливается интенсивное вихревое течение жидкости. Этим обеспечивается интенсивное равномерное перемешивание и предотвращается расслоение готовой смеси на исходные компоненты.

**Р. Торнер**  
10638 П. Аппарат с вращающимися дисками для контактирования жидкостей. **Реман** (Liquid contact apparatus with rotating discs. **Reman** (Gerrit H.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 512114, 19.04.55

Аппарат для эффективного контактирования жидкостей представляет собой вертикально расположенный цилиндрич. кожух, закрытый крышкой и днищем. Кольцевыми плоскими перегородками, прикрепленными к кожуху, аппарат разделен на ряд отделений. На валу, снабженном шкивом, укреплен ряд плоских дисков, по одному в каждом отделении; диаметр дисков меньше диаметра отверстий неподвижных перегородок и выбирается в пределах от  $\frac{2}{3}$  до  $\frac{1}{3}$  от диаметра.

**А. Ровинский**  
10639 П. Процесс тепловой обработки высокодисперсных твердых частиц (Process for the thermal treatment of finely divided solids) [Dorr Co.]. Англ. пат. 731923, 15.06.55

Предложен метод и аппарат для тепловой обработки высокодисперсных твердых частиц (ВДТЧ) восходящим потоком горячего газа. Процесс обработки осуще-

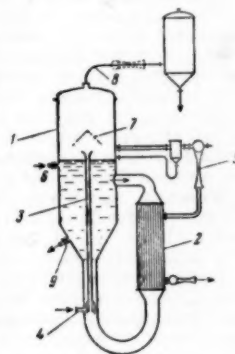


ствляется следующим образом: ВДТЧ подаются по трубопроводу 1 в поддерживаемый при высокой т-ре псевдооживленный слой (ПС) устойчивых при высокой т-ре крупных твердых частиц, имеющих тот же хим. состав, что и ВДТЧ. Подача крупных твердых частиц происходит по трубопроводу 2. Подача газа осуществляется по трубопроводу 3, причем скорость газа регулируется с таким расчетом, чтобы крупные твердые частицы все время оставались в ПС, а ВДТЧ проходили бы сквозь них в пространство над поверхностью ПС. Удаление ВДТЧ, прошедших тепловую обработку, осуществляется по трубопроводу 4 через циклон 5. Высота ПС регулируется при помощи вентиля, установленных на переливных трубах 6, 7, 8. Необходимое для осуществления процесса тепло может быть получено как путем предварительного подогрева газа, так и путем сжигания внутри аппарата топлива, подаваемого по трубопроводу 9. При необходимости охлаждения по этому трубопроводу может быть подана вода. Топ-

ливо для разогрева аппарата в начале процесса подается по трубопроводу 10. Метод может быть использован в таких процессах, как обжиг сульфидных руд и др.

**В. Реутский**  
10640 П. Способ выпаривания кислых и щелочных жидкостей с циркуляцией раствора через нагреватель и отдельный от него испаритель. **Эбнер** (Förarande för indunstning av vätskor, isynnerhet aggressiva, salthaltiga, sura eller alkaliska lösningar och liknande, vid vilket vätskan föres in i kretslopp genom ett uppvärmningssystem och ett från uppvärmningssystemet avskilt förångningsrum. **Ebner** K.) [Metall. Ges. A.-G.]. Швед. пат. 149837, 3.05.55

Р-р в испаритель 1 поступает через штуцер 6, где происходит его нагревание при помощи трубы 3. Из 1 р-р поступает в нагреватель 2, где он закипает и по 3 поступает в 1. В верхней части 1 имеется сепаратор с отбойником капель 7. Вторичный пар частично удаляется по трубе 8, а частично поступает в компрессор 5, где происходит повышение его т-ры и давления. Эта часть пара используется для нагревания р-ра в 2. Циркуляция р-ра осуществляется с помощью горячего воздуха, вводимого через штуцер 4. Упаренный р-р выводится из аппарата через штуцер 9.



**К. Герцфельд**

10641 П. Аппарат для выпаривания в тонком слое. **Бехтлер** (Dünnschicht — Eindampfer. **Bechtler** Hans Carl). Пат. FRG 933386, 22.09.55

Аппарат для выпаривания в тонком слое состоит из вертикального цилиндрич. корпуса, снабженного нагревательной рубашкой и расположенной по оси аппарата мешалкой, лопасти которой не доходят до стенок корпуса. Для осуществления очистки аппарата без разборки привода подшипник в нижней части аппарата устанавливается в легко снимающемся корпусе, а верхний подшипник и сальниковое уплотнение монтируются на съемной крышке, что позволяет вынуть из аппарата мешалку вместе с приводом.

**В. Коган**  
10642 П. Метод и аппарат для выпаривания и дистилляции жидкостей. **Уэртен, Барбор** (Method of and apparatus for evaporating and distilling a liquid. **Worthen Eugene P., Barbour Fenner S.**) [Bethlehem Steel Co.]. Канад. пат. 519381, 13.12.55

Аппарат состоит из двух последовательно соединенных выпарных камер. Поступающая на обработку жидкость подогревается сначала недиствл. остатком, а затем за счет теплоты конденсации паров, образовавшихся во 2-й и 1-й камерах, после чего она поступает на дистилляцию. Камеры снабжены воздушным эжектором, позволяющим постепенно понижать в них давление и т-ру, а также сепараторами для отделения и возврата уносимых с паром капель жидкости. Камеры, теплообменники и все вспомогательное оборудование объединено в один агрегат.

**А. Ровинский**  
10643 П. Извлечение растворителя при экстракции. **Джорджиян** (Solvent recovery in solvent extraction. **Georgian Carl C.**) [American Oil Co.]. Пат. США 2727848, 20.12.55

Нафтенная нефть подвергается действию полиэтиленгликоля (I), который извлекает из нее ароматич. углеводороды (АУ). Для отмычки I от захваченных

неароматич. углеводородов используется пентен (II). Экстракт из первой колонны (смесь I, АУ и II) подается во вторую колонну, в которой тяжелый керосин извлекает АУ и II. Получается почти чистый I ( $<0,6\%$  АУ) и смесь тяжелого керосина, АУ и II, которая легко делится на фракции ректификацией. I и II возвращаются в первую колонну, а тяжелый керосин во вторую колонну. Смесь керосина — АУ не поглощает заметного кол-ва I.

К. Сакодинский

**10644 П. Метод и устройство для обезвоживания солей, содержащих кристаллическую воду. Вальтер** (Verfahren und Vorrichtung zur Entwässerung von kristallwasserhaltigen Salzen. Walther Otto) [Salzdetfurth A.-G.]. Пат. ФРГ 941367, 12.04.56

Обезвоживание производится во вращающемся барабане с электр. обогревом, в который помещается устройство, обеспечивающее удаление обезвоженного материала. Ток к барабану подводится с помощью контактных колец. Предустанавливается ручное или автоматич. регулирование т-ры. Нагревательные элементы выполняются в виде незамкнутых колец с длиной меньшей, чем окружность барабана. Р. Франкфурт

**10645 П. Способ заполнения одинаковыми порциями порошка. Стерн, Тейлор** (Method of uniform powder filling. Stern Frank E., Taylor Arthur S.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2720353, 11.10.55

Предложен способ отмеривания одинаковых порций слегка неоднородного порошка. Ряд загрузочных камер последовательно проходит под бункером, наполненным порошком. В загрузочных камерах создают вакуум, отсасывая воздух сквозь пористый материал, из которого выполнена часть стенок. Затем камеры последовательно передвигаются мимо ножевого устройства, и порошок с помощью сжатого газа вводится в соответствующий ряд контейнеров. Проверяют вес, по крайней мере, некоторых порций порошка, после чего в загрузочных камерах устанавливают надлежащий вакуум.

Л. Херсонская

**10646 П. Сухой газгольдер поршневого типа. Кнехт** (Waterless piston-type gasholder. Knecht Ludwig) [Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg A.-G.]. Пат. США 2685503, 3.08.54

Описано уплотняющее устройство, состоящее из полосовой прокладки, скользящей по внутренней поверхности стен газгольдера и упруго прижимаемой пружинным устройством. Пространство над прокладкой и пружинным устройством заполнено жидкостью с уд. весом меньше уд. веса воды. Предусмотрено устройство для подачи воды под слой указанной жидкости в направлении к полосовой прокладке с целью предупреждения утечки газа между прокладкой и внутренней поверхностью стен газгольдера. Е. Рудницкий

См. также: Гидродинамич. процессы: очистка воздуха активированным углем 10732; очистка коксового газа от  $H_2S$  9251. Тепловые процессы: огнестойкий изоляционный материал 9043. Механич. процессы: методы измельчения 9051; гранулометрич. состав измельченных материалов 9052. Процессы массопердачи: сушка распылением 10033; экстракция р-рителем 8764, сушилки в произ-ве кирпича 9017; экстрагирование углеводородов жидким  $SO_2$  9321; термодиффузия 7640. Химически стойкие реакционные башни 8777

#### КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

Редакторы А. М. Дробиз, Н. Я. Феста

**10647. Развитие современной техники регулирования и пути ее дальнейшего развития. Янг** (Development of modern control technique and the pattern of future

development. Young A. J.). Trans. Instn Chem. Engrs, 1955, 33, № 3, 223—228 (англ.)

Основными тенденциями в развитии автоматич. регулирования (АР) являются применение взаимосвязанного АР, АР по качеству продукта, экстремального АР и АР с разомкнутым контуром регулирования. В системах АР будут применяться счетно-решающие устройства. Для улучшения АР потребуются усовершенствование существующих и разработка новых измерительных устройств в направлении повышения точности, чувствительности и быстродействия приборов. Для быстрого прогресса в области АР требуется ознакомление химиков-технологов с основными принципами автоматизации и улучшение контакта между проектировщиками и эксплуатационниками хим. произ-в.

И. Ихлов

**10648. Основные положения построения схем автоматизации непрерывных технологических процессов. Раковский М. Е.**, Приборостроение, 1956, № 6, 1—6

В порядке дискуссии рассматриваются основные принципы построения схем комплексной автоматизации технологич. процессов и последовательность их внедрения.

М. Людмирский

**10649. Что дает измерение и регулирование в производстве. Бённофф** (Was leistet die Betriebsmess- und Regelungstechnik? Bönnhoff Horst), Chem. Ind., 1956, 8, № 7, 337—340 (нем.)

Переход на непрерывные технологич. процессы позволил с большим успехом применить современные контрольно-измерительные приборы и автоматич. регуляторы (Р) также на малых и средних предприятиях хим. пром-сти. Основное преимущество непрерывно-о процесса, с точки зрения измерения и регулирования, заключается в сравнительно небольших отклонениях параметра в данной точке, что позволяет применять приборы с более узкой шкалой, а следовательно, более точные, значительно уменьшить динамику погрешности прибора и улучшить процесс автоматич. регулирования. Рекомендуется применение агрегатной системы построения приборов и Р — это удорожает приборы, но зато значительно облегчает и удешевляет их эксплуатацию. Для целей автоматич. регулирования рекомендуется применять главным образом пропорциональные и двухпозиционные Р как наиболее простые и дешевые. Во многих случаях можно применять простые Р, если устранить возмущающие воздействия путем стабилизации основных параметров.

И. Ихлов

**10650. Новое в области техники регулирования. Хаузен** (Neuere Entwicklungen in der Regelungstechnik. Haufen Josef), Chem. Labor und Betrieb, 1956, 7, № 6, 252—263 (нем.)

Рассматриваются построение и характеристики систем автоматич. регулирования. Описывается принцип действия и конструкция электр., пневматич. и электропневматич. преобразователей; пневматич. регуляторов (Р) уровня, электр. трехпозиционного Р т-ры с надающей дужкой, электропневматич. Р величин pH, фотоэлектр. Р и автоматич. универсальных Р.

М. Людмирский

**10651. Совещание по автоматизации производственных процессов в химической промышленности.** Приборостроение, 1956, № 9, 26—27

**10652. Конференция по теории автоматического регулирования. Петров Б. Н., Петров В. В., Уланов Г. М.**, Вести. АН СССР, 1956, № 8, 60—62

**10653. Гидравлические устройства для определения и контроля различных объемов. Ковляшенико Н. Н.**, Тр. Хим.-технол. фак. Донецк. индустриалта, 1956, № 1, 96—103



Рассматриваются два варианта приборов, предназначенных для осуществления контроля и определения величины различных объемов (О) сравнительным и абсолютными методами. Прибор первого варианта состоит из двух совершенно одинаковых прозрачных параллельно расположенных трубок, соединенных в нижней части при помощи тройника и резинового шланга с уравнительной банкой. Верхними концами трубки присоединены герметично к тарированному О и подконтрольному. Работа с прибором следующим образом: присоединив подконтрольный сосуд и подняв уравнительную банку на некоторую высоту, следят за подъемом жидкости в трубках, которая, переливаясь из банки, сжимает воздух в трубках, а следовательно, и в тарировочном и подконтрольном О. При равенстве последних уровни жидкости в трубках будут одинаковы. По второму варианту прибора две прозрачные параллельно соединенные между собой трубки, приключенные верхними своими концами к тарировочному и подконтрольному О, опускают открытыми концами в сосуд с водой, изготовленный из прозрачного материала. При погружении трубок в воду уровень воды в них будет устанавливаться в зависимости от соотношения нормального и подконтрольного О. Рассмотренные устройства могут быть использованы при определении уд. и объемных весов горных пород, минералов, всевозможных сыпучих, волокнистых, трещиноватых и других материалов.

М. Людмирский

10654. Измерение температуры поверхности по интенсивности их излучения. Фалькенберг (Messungen von Oberflächentemperaturen durch Eigenstrahlungen. Falckenberg G.), Arch. techn. Messen, 1956, № 241, 27—28 (нем.)

Т-ра поверхности теплопроводных материалов может измеряться с точностью до  $0,1^\circ$  термомарой, помещенной в мелком сверлении, залитом ртутью; подобная точность измерения т-ры поверхности малотеплопроводных материалов (войлок, снег и др.) может быть обеспечена лишь измерением их излучения. Описывается метод измерения, при пользовании которым не требуется знание коэфф. поглощения и устраняются основные источники погрешностей. Излучение попадает в трубку, расположенную на расстоянии  $\sim 1$  см от измеряемой поверхности, и воспринимается установленным в ней термостолбиком. Трубка и термостолбик термостатированы водяной рубашкой. Приводится схематич. чертеж прибора и его модификация для работы в полевых условиях.

Э. Нигин

10655. Рефрактометр непрерывного действия. Описание и примеры приложения (Le réfractomètre continu. Description et exemples d'application). Techn. et applic. pétrole, 1956, 11, № 120, 4263—4265 (франц.)

Описан выпускаемый в США рефрактометр непрерывного действия, применяемый в нефтяной пром-сти. Прибор измеряет и автоматически регистрирует разность показателей преломления стандартной и измеряемой жидкостей, помещенных в двух половинах прямоугольной призмы-куветы, разделенной прозрачной перегородкой по диагонали. Отклонение светового луча, проходящего через призму, воспринимается двумя фотоэлементами, включенными по дифференциальной схеме, управляющими через усилитель мотором, вал которого связан с вспомогательной оптич. системой, предназначенной для компенсации отклонения луча в кувете, с указывающим и регистрирующим устройствами. Максим. чувствительность составляет 0,0012 ед. показателя преломления. Прибор применяется в качестве автоматич. регулятора некоторых хим. процессов (напр., при составлении бинарных смесей из чистых компонентов).

В. Дянов-Клоков

10656. Динамика процессов. Мак-Миллан (The dynamics of process plant. Mac Millan J.), Trans.

Instn Chem. Engrs, 1955, 33, № 3, 168—176 (англ.)

Изложение основ теории автоматич. регулирования. Показывается как определяется возможность регулирования объекта по его переходной функции и по частотным характеристикам (амплитудно-частотной и фазо-частотной), причем сложные объекты регулирования аппроксимируются экспоненциальной переходной функцией с транспортным запаздыванием. В качестве примера объекта регулирования рассматривается колонна для получения соляной к-ты.

И. Ихлов

10657. Основы автоматического регулирования процессов. Сиглс (Fundamentals of automatic process control. Ceaglske N. H.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 6, 1002—1007 (англ.)

Приведены основы теории автоматич. регулирования и анализ динамики контура регулирования по переходной функции, амплитудно-частотной и фазо-частотной характеристикам, а также по амплитудно-фазовой характеристике разомкнутого контура. Показывается, как по этим характеристикам определять требуемый коэфф. усиления регулятора. Для упрощения расчета рекомендуется пользоваться счетными машинами или модельными установками (электрич. или пневматич.), динамич. параметры которых соответствуют параметрам процесса.

И. Ихлов

10658. Динамический анализ химических процессов. Хольцман (Dynamic analysis of chemical processes. Holzman E. G.), Trans. ASME, 1956, 78, № 2, 251—257, discuss. 257—258 (англ.)

Рассматривается вопрос о стабильности систем автоматич. регулирования. Приводятся ур-ния, описывающие динамич. свойства объектов регулирования, основанные на рассмотрении условий материального и теплового баланса, и методы построения блочных диаграмм. Метод динамич. анализа объектов регулирования иллюстрируется на примере непрерывных катализ. р-ций.

В. Коган

10659. Расчет процессов в нелинейных системах прерывистого регулирования. Цыкин Я. З., Автоматика и телемеханика, 1956, 17, № 6, 500—512

Излагается способ построения процессов в системах прерывистого регулирования, в которых выходная величина импульсного элемента представляет собой последовательность прямоугольных импульсов постоянной высоты, длительность которых пропорциональна значениям входной величины. При конечных отклонениях ошибки такие системы существенно нелинейны. В качестве примера рассмотрена типовая система прерывистого регулирования с замедленной обратной связью.

М. Людмирский

10660. Динамика автоматического регулирования расхода жидкости. Катерон, Хейнсуэрт (Dynamics of liquid flow control. Catheron Allan R., Hainsworth Bruce D.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 6, 1042—1046 (англ.)

Исследован процесс регулирования расхода жидкости. Для контроля расхода установлен быстродействующий электромагнитный расходомер, а для регистрации положения регулирующего клапана — электронный потенциометр. Проведенные работы показали, что постоянная времени изменения расхода жидкости очень мала, но имеются значительные помехи. Фильтрация помех с частотой выше 3 гц, значительно увеличивая отношение полезного сигнала к помехам, практически не сказывается на процессе регулирования. Применение быстродействующего датчика вместо ртутного диффометра резко уменьшает основную постоянную времени процесса регулирования и значительно меняет настройки регулятора, увеличивая диапазон дросселирования и уменьшая время изотропа. Постоянная времени линии

связи регулятора с клапаном, являющаяся доминирующей, может быть уменьшена при установке на клапане позиционера или усилителя. Так как процесс регулирования расхода жидкости практически не зависит от параметров объекта регулирования, то можно выпускать регуляторы расхода с фиксированной установкой, без настроек. Такой регулятор испытан и выпущен в продажу; он работает успешно и для регулирования расхода газов. Установкой спец. компенсатора, состоящего из дополнительной обратной связи в регуляторе через электрич. аналог линии, можно уменьшить запаздывания линии связи в 2 раза.

И. Ихлов

**10661.** Динамические характеристики трубчатых теплообменников. Коэн, Джонсон (Dynamic characteristics of double-pipe heat exchangers. Cohen William C., Johnson Ernest E., Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 6, 1031—1034 (англ.))

Приводятся дифференциальные уравнения, описывающие динамику трубчатых теплообменников, и логарифмич. частотные характеристики этих теплообменников при изменениях  $t$ -ры входящего пара или  $t$ -ры входящей воды.

И. Ихлов

**10662.** Некоторые вопросы расчета гидравлических струйных усилителей. Кошарский Б. Д., Автоматика и телемеханика, 1956, 17, № 7, 611—619

Рассматриваются гидродинамич. явления в усилителях ( $U$ ) струйного и струйно-золотниково-го типа. Приводятся эксперим. и теоретич. зависимости между расходом, давлением и скоростью рабочего агента в струйных  $U$ . Излагаемая методика расчета струйных  $U$  дает хорошее совпадение с опытными данными и может быть использована при конструировании новых типов усилительных устройств.

М. Людмирский

**10663.** Передача сигнала давления пневматическим трубопроводом. Гацун В., Автоматика и телемеханика, 1956, 17, № 8, 699—706

Приводится теоретич. расчет динамич. характеристик пневматич. трубопровода. Для проверки правильности расчета было проведено эксперим. определение частотных характеристик и переходных процессов в воздушных трубопроводах диам. 6—25 мм, длиной 7,5—40 м с емкостью и без емкости на конце. В качестве источника гармонически изменяющегося давления использовались цилиндр. сосудом, дном которого служила мембрана, приводимая в колебательное движение электромотором при помощи передачи и кривошипного механизма. Частота колебаний задавалась от нуля до 15 гц.

М. Людмирский

**10664.** Изучение модели процесса теплообмена импульсным методом. Лиз, Хауген (Pulse testing a model heat exchange process. Lees Sidney, Houghton Joel O., Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 6, 1064—1068 (англ.))

На опытном теплообменнике проверен импульсный метод анализа динамики системы регулирования. С этой целью на входной регулирующий клапан системы подавался импульс давления, имеющий форму косинусоиды. Регистрировалась форма импульса на входе и выходе системы и методом разложения в ряд Фурье определялись постоянные времени и времена запаздывания системы, по которым строились логарифмич. амплитудно-частотные и фазо-частотные характеристики. На проведение эксперимента потребовалось всего 15 мин. На обработку результатов с помощью счетной машины потребовалось 4 часа и 1 час для построения кривых. Импульсный метод может применяться для систем, описываемых линейными дифференциальными уравнениями, при малых отклонениях параметра и при условии, что параметры системы изменяются медленно, по сравнению с изменениями рабочих условий. Необходимо также,

чтобы вспомогательная аппаратура не вносила заметных искажений.

И. Ихлов

**10665.** Упрощенная автоматическая установка для исследования дистилляции. Хасимото, Фукусима (簡易自動蒸溜試験装置について. 橋本節夫, 福島一正), Корутару, Coal Tar, 1955, 7, № 9, 32—34 (япон.)

Описана установка для автоматич. получения зависимости между  $t$ -рой и кол-вом конденсата.  $T$ -ра паровой фазы испарителя измеряется обычным термометром сопротивления и регистрируется электронным мостом. Кол-во выделенного конденсата определяется по изменению уровня в сборнике конденсата. При поступлении конденсата в сборник происходит изменение емкости между пластиной и поплавком емкостного датчика, в результате чего изменяется настройка ВЧ-контура и, после соответствующего усиления, срабатывает реле, замыкающее термометр сопротивления. Таким образом, на диаграмме записи  $t$ -ры появляются разрывы, указывающие на выделение конденсата и позволяющие ограничиться одним регистратором для измерения обоих измеряемых параметров ( $t$ -ры и кол-ва конденсата).

И. Ихлов

**10666.** Проблема автоматизации реакторов. Рой (Instrumentation problems of production reactors. Roy Thomas R. Vic k, Chem. Engng Progr., 1956, 52, № 6, 233—237 (англ.))

Основные затруднения при автоматизации атомных реакторов возникают за счет того, что измерения производятся в опасных зонах, и требуется высокая степень надежности измерений. В описанной системе все измерительные приборы вынесены из опасной зоны. В ней оставлены только первичные измерительные элементы (термопары, диафрагмы и т. п.) и некоторые датчики, которые для повышения надежности дублированы. Для измерения дифференциального давления применены датчики спец. конструкции с индукционной передачей. Предусмотрена возможность перехода на ручное дистанционное управление. На щите управления имеется мнемонич. схема процесса, на которой, в соответствующих местах, помещены вторичные приборы и аварийные сигналы. Для этой сигнализации применена система искателей, автоматически проверяющая состояние основных параметров (расход воды и  $t$ -ра в реакторе). Предусмотрена предупредительная сигнализация при небольшом отклонении параметра и защитная блокировка, отключающая реактор при аварийном состоянии. Для того, чтобы сигнальная лампа данной точки продолжала гореть и тогда, когда искатель проверяет другие точки, применены неоновые лампы, подпитываемые постоянным напряжением, недостаточным для их зажигания, но недопускающим их погасания. При аварийном состоянии эти же лампы включаются в сеть переменного тока. В этом случае светятся оба электрода лампы, и свечение резко отличается от режима предупредительной сигнализации, когда под действием постоянного тока светится только один электрод. Регистрация всех параметров производится многоотсчетным прибором, на котором одновременно регистрируется до 300 кривых. Запись производится на ленточной диаграмме, разделенной по ширине на 6 участков, а по длине (3 м) на 24 части. Время записи одной точки 1 сек. Для того, чтобы интервал между двумя замерами одного параметра не превышал 2,5 мин., в приборе имеются несколько отдельных регистраторов. Для измерения относительного перемещения отдельных элементов реактора, в основном под действием тепловых расширений, применяются индукционные датчики, позволяющие измерять перемещение в 1,5 мм с точностью до 0,05 мм. Для регулирования уровня установлены пневматич. регуляторы, измеряющие уровень путем

продувки через жидкость воздуха. Уровни поддерживаются в пределах  $\pm 1,25$  мм. И. Ихлов

**10667. Автоматическое регулирование постоянства теплотворной способности газовой смеси. Романоли** (Apparecchiatura automatica per la formazione di un gas a potere calorifico costante mediante miscelazione di aria con altri gas a potere calorifico variabile. Romagnoli Giancarlo), Misure e regolaz., 1956, 4, № 1, 27—34 (итал.).

Описана схема автоматич. регулирования постоянства теплотворной способности газовой смеси, состоящей из продувочных газов произв-ва синтетич. аммиака, коксового газа, природного метана и воздуха. Автоматич. калориметр Адос измеряет теплотворную способность смеси и через электрогидравлич. регулятор воздействует на подачу воздуха. Е. Стефановский

**10668. Исправление к статье: Симон «Основные принципы регулирования отвода конденсата»** (Berichtigungen. Simon W.) Chem.-Ing.-Techn., 1954, 26, № 10, 567 (нем.).

К РЖХим, 1956, 28028

**10669. Эффективность автоматизации. Вальтер** (How is the instrumentation efficiency at your processing plant? Walter Leo), Food in Canada, 1956, 16, № 6, 15—18 (англ.).

Приводятся рекомендации по выбору параметров контроля и регулирования в хлебопекарном произв-ве. При расчете экономич. эффекта от автоматизации необходимо учитывать экономию топлива или энергии, возможность применения некавалифицированного персонала, устранение брака, улучшение качества продукции и более равномерный ее выход, общий рост качеств. продукции. И. Ихлов

**10670. Автоматизация центрифуг для рафинированных уфелей. Перельман Б. И., Лапшин А. И., Сахарная пром-сть, 1956, № 4, 34—38**

Описывается схема намеченной на Краснопресненском сахаро-рафинадном з-де автоматизации 6 центрифуг. Будет автоматизировано включение и выключение электродвигателей центрифуг, их торможение и остановка, загрузка центрифуг и выгрузка из них, подача и дозировка воды для промывки барабана центрифуги и заливающего клерса, а также для пробегивания рафинированной каши, переключение сегрегатора и т. д. Вся работа центрифуг будет управляться оператором, работа которого сведется к регулировке длительности загрузки фуговки, подачи клерса и других операций цикла, в зависимости от качества сваренного уфеля. Разбирается назначение и устройство отдельных элементов схемы. М. Людмирский

**10671 П. Самопишущий указатель уровня с сильфоном и компенсацией влияния температуры. Огасавара, Кобаяси** (高位差並温度差なきペロ式自記水位計・小笠原長, 小林四郎), Япон. пат. 8993, 9.12.55

Перемещению чувствительного элемента — сильфона (С) в дистанционном регистрирующем уровнемере передается перо регистратора через две гидравлич. линии связи, с обоих концов которых установлено по С. При изменении уровня основной С сжимает один из С датчиков и разжимает другой, что вызывает соответствующие перемещения С приемников, связанных с пером через рычажный дифференциал. Изменение т-ры линий связи вызывает одинаковые перемещения обоих С приемников и поэтому не перемещает перо прибора. И. Ихлов

**10672 П. Прибор для измерения количества жидкости. Михара, Ябуки** (膨脹又は収縮による見掛上の水位變化に無關係にせる液の眞の水位變化量の測定装置・三原義秋, 矢吹萬壽), Япон. пат. 8640, 26.11.55

Для компенсации кажущихся изменений уровня жидкости за счет влияния т-ры предлагается установка дополнительного поплавка, погруженного в сосуд с жидкостью, аналогичной измеряемой. Основной и дополнительные поплавки уровнемера связываются дифференциальной передачей со стрелкой регистратора. Для предотвращения испарения сравнительной жидкости поверхность ее покрывается спец. в-вом. И. Ихлов

**10673 П. Электролитический акселерометр. Подольский** (Electrolytic acceleration sensing device. Podolsky Boris). Пат. США 2735949, 21.02.56

Известны электролитич. акселерометры, состоящие из трубки из изолирующего материала, внутри которой помещено несколько шариков Нг, разделенных друг от друга электролитом (слабой  $H_2SO_4$ ). На концах этой трубки заделаны два Pt-электрода, посредством которых с трубки снимается разность потенциалов, пропорциональная ускорению. Основным недостатком этих приборов является их механич. нестабильность вследствие того, что шарики Нг при наклоне трубки скатываются к одному ее концу и сливаются между собой. Для устранения этого недостатка предлагается фиксировать положения этих шариков при помощи колец из материала, хорошо смачиваемого Нг. В качестве такого материала предлагается, в частности, электролитически амальгамированная Pt. И. Ихлов

**10674 П. Прибор для измерения влажности дымовых газов, образующих электропроводную конденсационную воду. Линевег** (電気伝導性の凝結水を形成する気体の湿度測定装置・フリッツツォリ-エウエーヒ) [シーメンスウントハルスケアクチエンゲゼルシャフト, Siemens und Halske Akt.-Ges.], Япон. пат. 9497, 26.12.55

Прибор для определения влажности газов методом определения т-ры точки росы отличается тем, что появление росы определяется по увеличению электропроводности между двумя электродами из платинопридневой проволоки, намотанной на термометр сопротивления. В другом варианте прибора термометр сопротивления сделан трубчатым для облегчения его охлаждения. И. Ихлов

**10675 П. Магнитный кислородомер. Гото** (出入式磁気酸素計・後藤英一) [山下行雄, Jamashita Yukio], Япон. пат. 795, 10.02.55

Анализируемый газ пропускается через зазор полюсных наконечников постоянного магнита. Давление газа периодически меняется или газ из зазора периодически вытесняется твердым телом с магнитной восприимчивостью, равной восприимчивости газа при нулевой конц-ии  $O_2$ . Таким образом, получается периодически меняющаяся магнитная восприимчивость в-ва в магнитном зазоре, а следовательно, колебания магнитного потока. В результате этого в помещенной на сердечнике магнита катушке возникает переменная э. д. с., пропорциональная конц-ии  $O_2$  в газе. Полученная э. д. с. легко может быть усилена. Ввиду отсутствия нагревателей этот газоанализатор более надежен, чем термоманнитные приборы, и в нем меньше сказываются изменения конц-ии балластных газов анализируемой смеси. И. Ихлов

**10676 П. Магнитный кислородомер с вращающимся магнитным полем. Гото** (廻轉磁場式磁気酸素計・後藤英一) [株式会社電気式化学計器研究所, Kabushiki Kaisha Denkishiki Kagaku Keiki Kenkyusho], Япон. пат. 9498, 26.12.55

Для определения конц-ии  $O_2$  в газах предлагается газоанализатор, основанный на магнитном принципе. Прибор состоит из кольцевой камеры, в которой создается вращающееся магнитное поле, увлекающее за собой газ. Скорость движения газа в камере пропор-



циональна содержанию  $O_2$  в газе и измеряется расходом.

И. Ихлов  
10677 П. Стекланный электрод для измерения концентрации водородных ионов. Ясунга (水素イオン濃度測定用硝子電極. 安永宗一郎) [理化電機工業株式會社, Rika Denki Kogyo Kabushiki Kaisha]. Япон. пат. 8399, 18.11.55

Стекланный электрод для измерения pH отличается добавкой к стеклу 0,1—2% Pd или Ti. Полный состав стекла (в вес. %):  $SiO_2$  70—72,  $CaO$  6,  $Na_2O$  20—22 и Pd или Ti 0,1—2. Указанные добавки, не повышая сопротивления электродов, улучшают качество электрода. Из приведенной кривой следует, что потенциал такого электрода полностью совпадает с теоретич. в пределах pH 0—12. Pd или Ti могут быть заменены Та или сплавом Au с Ag.

И. Ихлов  
10678 П. Устройство для автоматической подачи сгущенного раствора в аппарат для непрерывного выпаривания в вакууме. Сумия (連続真空蒸發装置に於ける被濃縮液自動供給装置. 岡谷信三), Япон. пат. 4412, 19.07.54

Предлагается регулятор прямого действия для регулирования концентрации выпариваемого р-ра. Чувствительным элементом регулятора является мембранный дифманометр, измеряющий разность давлений между жидкостной и газовой фазой в испарителе. При помощи переключения поддерживается постоянство уровня жидкости в сосуде, вследствие чего разность давления на мембране дифманометра определяется плотностью р-ра. Мембрана связана с клапаном, установленным на линии подачи свежего р-ра в испаритель. Сгущенный р-р отбирается из аппарата через вышеупомянутый переключ.

И. Ихлов  
10679 П. Материал для контактов автоматических выключателей (Matière pour éléments de contact d'interrupteurs automatiques) [Stotz-Kontakt G.m.b.H.]. Франц. пат. 1068600, 28.06.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 27, 6382 (нем.)]

Медный сплав для контактов автоматич. выключателей состоит из (в %):  $Ag_5$ , Cd1 и Cu 94.

М. Людмирский  
10680 П. Автоматический регулятор количества пара даутерма в выпарном аппарате. Фудзийоси, Ито, Ямада (ドーサム蒸發器の蒸發量自動調節裝置. 藤吉次美, 伊藤利彦, 山田豊) [東洋レーヨン株式會社, Toyo Reijon Kabushiki Kaisha]. Япон. пат. 8789, 30.11.55

Автоматическое регулирование кол-ва пара высококипящей жидкости (даутерм) производится по т-ре в обратном холодильнике. Измерение средней т-ры в холодильнике производится удлиненным термоматроном. Пневматич. регулятор воздействует одновременно на клапаны подачи топлива и воздуха в горелку, нагревающую испаритель даутерма.

И. Ихлов  
10681 П. Автоматическое регулирование процессов получения водяного и полуводяного газов. Хитака, Като, Хондзё (水性瓦斯, 半水性瓦斯製造の自動制御方法. 日高毅, 加頭宏, 本庄彦六), [日産化學工業株式會社, Nissan Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha]. Япон. пат. 6885, 27.09.55

Предлагается схема автоматич. регулирования процесса получения водяного и полуводяного газа. По этой схеме автоматически регулируются: 1) подача пара в первичное дутье — по влажности газа на выходе из газогенератора; 2) подача воздуха первичного дутья,  $O_2$  первичного и вторичного дутья и пара вторичного дутья — по показаниям соответствующих расходомеров; 3) подача угля — по показаниям указателя скорости питания. Все регуляторы пневматические.

И. Ихлов

См. также: Прибор для определения  $CO$  в воздухе 8732. Эксплуатация к.п. аппаратуры 9197. Прибор для регулирования очистки сточных вод 9198. Прибор для опред. влажности нефтепродуктов 8742. Регулирование движения воды в трубопроводе 8740

## ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

Редакторы Н. Ф. Кононов, И. В. Саноцкий

10682. Предохранительные мероприятия в химической промышленности. Поттер (Protective measures in the chemical industry. Potter A. Lloyd), Trans. Assoc. Industr. Med. Officers, 1956, 6, № 1, 32—36, discuss. 36 (англ.)

Выделяются 4 направления предохранительных мероприятий в хим. пром-сти: оценка природы опасности (изучение физ. и хим. свойств реакционных материалов, а также их действия на организм), необходимость учета ее при планировке з-да (обеспечение достаточной вентиляции и освещенности, контроля за содержанием пыли, отсутствия избыточного давления в проводящих трубах; возможность работы на расстоянии с ядовитыми и взрывчатыми в-вами; механизация и легкость передвижения), организация индивидуальной защиты и медицинского надзора. В качестве примеров приводятся профилактич. мероприятия на произ-ве фтористоводородной к-ты.

Д. Трифонов  
10683. Обследование промышленных объектов. — (From fumes to fires: extracts from Michigan's 1955 report.—), Arch. Industr. Health, 1956, 13, № 3, 313—318 (англ.)

Отделом охраны труда штата Мичиган (США) в 1955 г. обследовано ~1800 промышленных объектов с общим числом рабочих 500 000 в целях ознакомления с условиями труда, наличием профессиональных вред-

ностей, проблемой очистки воздуха и т. д. Перечислены характерные объекты обследования, специфич. виды опасных для общественного здоровья произ-в и крупные происшествия. Описано состояние работ с радиоактивными материалами. Описан случай группового отравления рабочих  $CO$ , содержавшейся в доменном газе, проникшем из гидрозатворов в канализацию и далее по бездействующим стокам на предприятие. Указывается на характерные опасности при массовой окраске деталей распылением. Описан случай большого пожара на хим. предприятии, произошедший вследствие воспламенения пыли в аспирационной системе никотинной молотковой мельницы. При пожаре огонь охватил весь з-д и вызвал взрыв баков, содержащих 17 000 кг нитрохлорбензола.

Ю. Скоредный

10684. Современное оборудование и процессы с точки зрения охраны труда промышленных рабочих. Рис (Industrial hygiene: newest tool in safeguarding health of industry employees. Reese A.I.), Petrol. Refiner, 1955, 34, № 7, 102, 103, 255, 256 (англ.)

Перечислены отдельные производственные операции в нефтяной пром-сти и связанные с ними профессиональные вредности. Наиболее распространенным видом поражения рабочих являются отравления путем вдыхания вредных в-в. Приведена классификация токсич. паров и газов по Гаммонду.

Я. Яворовская

10685. Исследования, касающиеся проблемы максимально допустимых концентраций промышленных ядов в рабочих помещениях. Вильяни, Цурло (Erfahrungen der Clinica del Lavoro mit einigen maximalen Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK) von Industriegiften. Vigliani Enrico C., Zurlo Nicola.), Arch. Gewerbepathol. und Gewerbehyg., 1955, 13, № 5, 528—534 (нем.).

Лаборатория токсикологии клиники профессиональных заболеваний Майландского университета в течение последних 4 лет проводила определение максимально допустимых конц-ий 19 промышленных ядов в воздухе рабочих помещений. Эти конц-ии приводятся в таблице в сравнении с данными Американской правительственной комиссии промышленных гигиенистов.

Л. Гольдберг

10686. Проблема свинцовых отравлений в настоящее время. Вискошл (Problematika saturnismu v dnešní době. Vyskočil Jiří), Prakt. lékař, 1956, 36, № 11, 254—257 (чеш.).

Приводятся данные обследования промышленных предприятий Чехословакии на содержание Pb в воздухе рабочих помещений. (Предельно допустимая конц-ия Pb в воздухе по чехословацким нормам 0,05 г/л). Наименьшие конц-ии Pb в воздухе были обнаружены в типографиях (в г/л): у фрезистов для резки шрифта 0,05, при ручном наборе 0,01, при перебивке шрифта 0,017. Наивысшие конц-ии были определены в керамич. пром-сти (в г/л): при произ-ве глазурованного кафеля 0,08, при ручном смешивании глазури 0,42, при ручной поливке кафеля 0,35. Причиной высокого содержания Pb в воздухе явилась пыль высохшей глазури, осыпающейся с кафеля. Описывается клинич. картина отравления Pb, его лечение, приводятся противопоказания к приему на работу с Pb, рекомендуются профилактич. медицинские осмотры рабочих (от 1 до 3 раз в год.).

Т. Бржевская

10687. Исследования промышленных отравлений свинцом. VII. Судьба свинца, введенного в организм. I. Экспериментальное исследование, выполненное посредством применения RaD (радиоактивный изотоп свинца). Хорншут, Овада, Ида, Фукумура, Имамура, Такада, Тамори (工業鉛中毒に関する研究 7. 鉛の侵入, 体内分布および排泄. 1. RaDによる実験. 堀内一彌, 大和田國夫, 井田直美, 福村成一, 今村吉永, 高田勇, 田守悦男), 醫學と生物學, Игаку то сейбунгакку, Med. and Biol. 1953, 28, № 5, 226—229 (япон.).

Сообщение VI см. РЖХимБх, 1956, 12149.

10688. Отравления свинцом у рабочих, имеющих контакт со свинцовым суриком. Алексеева, Киряков (Върху оловното въздействие при бояджинте работещи с миним. Алексеева Цв., Киряков Кр.), Сърем. мед., 1956, 7, № 4, 61—66 (болг.).

Медицинское обследование 164 рабочих ж.-д. мастерских, работающих со свинцовым суриком в основном в возрасте от 20 до 60 лет, со стажем работы до 20 лет обнаружило симптомы поражения нервной системы у 37,6% (из них 2/3 у рабочих со стажем >10 лет). У 15% установлена начальная стадия свинцового отравления. Хронич. отравление наблюдалось у 1% (стаж >20 лет). Рекомендуется заменить свинцовый сурик железным, организовать умывальники с горячей водой, санпропускники, гардеробы для хранения рабочей одежды, стирку ее в содовом р-ре с сульфонафтенной к-той. Необходимо обеспечить рабочих брезентовыми рукавицами, запретить хранение пищи в рабочих помещениях, не реже одного раза в год проводить профилактич. медицинские осмотры с участием невропатолога, терапевта и стоматолога, с клинич.

анализом крови. Большое значение придается медико-профессиональному отбору рабочих и санитарно-просветительной работе.

Т. Бржевская

10689. Определение свинца в воздухе полярнографическим методом. Опалко (Oznaczenie ołowiu w powietrzu metodą polarograficzną. Opalko Stefan), Prace Centr. Inst. Ochr. Pracy, 1955, 4, № 3, 34—38 (польск.; рез. русс., франц., англ.).

Для определения Pb в атмосфере промышленных предприятий полярнографич. методом воздух в кол-ве 200—400 л пропускают через поглотитель для пыли со стеклянной ватой (СВ) или сахаром (С). Pb определяют на фоне 0,5 н. KCl методом добавок. Воспроизводимость результатов при применении СВ колеблется в пределах 3—9%, С — в пределах 6—11%. Опыты показали, что отделение Pb от СВ вызывает потерю Pb 10—15%, а от С — 7—13%.

С. Chodkowski

10690. Процесс литья по моделям из замороженной ртути. Техника и охрана здоровья. Крамер, Голдуотер (Investment casting by the frozen — mercury process. Technique and health protection. Kramer Irvin R., Goldwater Leonard J.), Arch. Industr. Health, 1956, 13, № 1, 29—33 (англ.).

В период 2-й мировой войны способ литья по расплавленным моделям начал широко применяться для изготовления частей газовых турбин для самолетов. Применение замороженной Hg в качестве материала для расплавливаемой модели вызвано ее малым объемом и линейным расширением при плавлении, что позволяет вводить очень жесткие допуски на размеры отливки и способностью твердой Hg к самосвариванию при простом контакте, что облегчает изготовление сложных и составных моделей. Описан технологич. процесс литья деталей. Приведены рекомендации и правила для предохранения рабочих от отравления Hg (предварительное и периодич. медицинское освидетельствование с перечнем противопоказаний); нормы на вентиляцию рабочих помещений; правила поведения персонала; методы уборки пролитой Hg и нейтр-ции полов и стен.

Ю. Скорелкин

10691. Определение хрома и его содержания в окрашенных тканях для одежды. Боккендаль (Chromnachweis und Chromgehalt gefärbter Kleidungsstoffe. Bockendahl Hans), Dermatol. Wochenschr., 1954, 130, № 37, 987—991 (нем.).

На основании определения кол-ва водорастворимых соединений Cr в тканях, полученных с разных ф-к, и данных кожной пробы на чувствительность к Cr делается вывод о том, что Cr окрашенных тканей играет важную роль в развитии аллергии. кожных заболеваний. Исследование различных соединений Cr показало, что в механизме возникновения аллергии основную роль играет не валентность Cr, как думали раньше, а водо- и жирорастворимость его соединений.

Е. Молдавская

10692. О содержании фтора в почве и овощах в районе суперфосфатного завода. Линдберг З. Я., Вопр. питания, 1956, 15, № 4, 41—45.

Исследования показали, что причиной флюороза в районе суперфосфатного з-да является обогащение почвы фтором, увеличивающееся при приближении к з-ду и вызывающее увеличение содержания F в овощах и растениях. Кол-во F в молоке коров в районе з-да повышено ввиду большего содержания F в сене. Повышено также содержание F в молоке кормящих женщин, работающих на з-де, а также проживающих в районе з-да.

Е. Брудкус

10693. Техника безопасности и гигиена труда при производстве 50-процентной азотной кислоты. Дрында (Bhp przy produkcji kwasu azotowego 50-procentowego. Drynda Feliks), Ochrona Pracy, 1956, 10, № 1, 9—16 (польск.; рез. русс.).

Описывается технологич. процесс сжигания  $\text{NH}_3$  до окислов азота и получения 50%-ной  $\text{HNO}_3$ , вредное действие окислов азота и  $\text{NH}_3$  на организм; приводятся мероприятия по предотвращению несчастных случаев, проводимые на з-де в Кендзешине. K. Butkiewicz

**10694. Нормы безопасности. Бензол.**—(Normas de seguridad. Benceno), Industria y química, 1953, 15, № 5-10, 222—224 (исп.)

**10695. Сравнительная вредность растворителей бензольного ряда и их заменителей. Альбахахи** (Nocivité comparée des solvants benzéniques et des solvants de remplacement. Al b a h a r y C.), Semaine méd., 1955, 31, № 38, 1173—1175 (франц.)

Сопоставлено токсич. действие бензола (I) с действием других р-рителей, к которым отнесены толуол (II), ксилол (III), смесь парафиновых, нафтовых и ароматич. углеводородов (IV), сольвентнафт (V), циклогексан (VI), трихлорэтилен и перхлорэтилен (VII), спирты, эфиры и кетоны (VIII). II менее вреден, чем I, так как не вызывает изменений в кровеносных органах. Вредность III несколько выше вредности II, так как при хронич. отравлениях III поражаются почки и костный мозг. Вредное действие IV определяется содержанием ароматич. углеводородов, которое достигает иногда 60%. Заслуживают большого внимания V: легкие, состоящие из 5% II, 70% III и 25% кумола (IX), и тяжелые, содержащие 35% III и 50% IX. Лучшим заменителем I является VI, не оказывающий вредного действия на кровеносные органы и не превращающийся в организме во вредные в-ва. VII являются хорошими р-рителями, неогнеопасны, но при хронич. интоксикациях поражают органы пищеварения, дыхания и печень. VIII считаются практически безвредными, однако оказывают наркотич. действие. Метанол более опасен, так как поражает зрительный нерв. В 90% случаев I может быть заменен чистыми р-рителями или их смесями. С. Яворовская

**10696. Психические изменения при профессиональных отравлениях хлористым метилом. Петрань** (Duševní změny a poruchy při průmyslových otravách methylchloridem. Petráň V.), Neurol. a psychiatr. českosl., 1955, 18, № 1, 14—19 (чеш.; рез. рус., англ.)

У лиц, длительное время подвергавшихся действию  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (работные на холодильниках и т. д.), наблюдался неврастеник, синдром с депрессией, тоскливостью и нейровегетативной дистонией; иногда — частичная амнезия, состояние простого или патологич. опьянения, глубоко депрессивное состояние с тенденциями к самоубийству, самообвинениями, галлюцинациями.

З. Бобырь

**10697. Меры предосторожности при работе с очистительными растворами. Аллен** (Safety precautions with cleaning solutions. Allen H.), Prod. Finish., 1956, 9, № 2, 61—62 (англ.)

**10698. Установка для парового обезжиривания.**—(Vapor degreasers.—), Nat. Safety News. 1956, 73, 5, 36—39 (англ.)

Описаны меры для предупреждения отравлений при работе на установке для очистки металлич. деталей от смазки и жира путем их обработки р-рителями в паробразном состоянии. В качестве р-рителей применяются дихлорэтилен, трихлорэтилен, тетрахлорэтилен, пары которых при повышенных конц-ях их в воздухе токсичны. При попадании на кожу р-рители могут вызвать дерматиты.

И. Лекав  
**10699. Необычный случай острого отравления сероводородом в химической промышленности. Кнѣпельмахер** (Neobvyklý případ prudké otravy sirovodíkem v chemickém průmyslu. Kněpelmacher E.), Pracovní lékař., 1956, 8, № 2, 118—119 (чеш.)

Описан случай острого отравления  $\text{H}_2\text{S}$ , проникшим

в помещение через канализацию. Была отмечена потеря сознания, отсутствие зрачковых рефлексов, хрипение, выделение пены изо рта; сердечная деятельность не была нарушена. На 4-й день после отравления пострадавший был в хорошем состоянии, однако отмечались симптомы поражения периферич. нервной системы, вестибулярного аппарата, дизартрия, речь и др. Приведены лечебные мероприятия. Через 5 месяцев наступило полное выздоровление. Т. Бржевская

**10700. Техника безопасности и гигиена труда на нефтеочистительных заводах. Минский** (Bezpieczeństwo i higiena pracy w rafineriach nafty. Miński Kazimierz, Nafta (Kraków), 1955, 11, № 12, 284—286 (польск.)

Краткое изложение методики анализа несчастных случаев, происшедших на нефтеочистительных з-дах в 1953—54 гг., тематики инструкций по технике безопасности, мероприятий по гигиене труда. С. Яворовская

**10701. О гигиене труда при работе с бензином. Подольский, Корец** (K hygiene benzínových pracovísk. Podolský V., Korec S.), Bezpečn. a hyg. práce, 1956, 6, № 7, 209—211 (словац.)

При чистке наливных судов и цистерн из-под бензина (Б) и других нефтепродуктов были определены конц-ии паров углеводородов до 200 и 226,3 мг/л (предельно допустимая конц-ия паров Б по американским нормам 2—4 мг/л, по советским нормам 0,3 мг/л). При проветривании конц-ии быстро снижались. Для определения конц-ий паров Б в воздухе предлагается новый метод, основанный на их конденсации при низких т-рах: воздух протягивается через стеклянную спираль, на нижнем конце которой находится приемник для жидкого Б. При взятии пробы конденсатор погружен в термос с метиловым алкогалем, который охлаждается углекислым газом до  $-70$ — $(-74)^\circ$ . Водяные пары поглощаются гранулированным  $\text{CaCl}_2$ . Конденсированный Б взвешивается. Описанный метод удобен, прост и быстрее, чем потенциометрический. Т. Бржевская

**10702. Алкоголь и профессиональные отравления. Вонторский** (Alkohol a zatrucia przemysłowe. Wątorski K.), Chemik, 1956, 9, № 5, 144—146 (польск.)

В популярной форме излагается вредное действие этилового алкоголя (I) при профессиональных отравлениях. Указано, что I может выступать как р-ритель хим. в-в (напр., дибромфенола, дибромпентана и др.), попадающих в организм в виде паров или пыли, способствуя их всасыванию. I усиливает токсичность нитро- и аминоксоединений, четыреххлористого углерода, радиоактивных в-в и др. Рекомендуется усилить санитарно-просветительную работу среди рабочих хим. пром-сти. Т. Бржевская

**10703. Техника безопасности при работе с полиуретановыми лаками.**—(Voorzichtigheit met polyurethaanlakken is geboden.—), Plastica, 1955, 8, № 5, 234—235 (голл.)

При работе с летучими изопианатами необходима достаточная вентиляция рабочих помещений; при отсутствии таковой лакировка пульверизацией должна производиться в противогазах; руки защищают резиновыми перчатками. Лица, страдающие бронхитом и астмой, к работам не допускаются. К. Герцфельд

**10704. О причинах возникновения дерматозов при производстве изделий из бакелита. Махарачек, Ватрасова** (Dermatosis vzniklé při výrobě předmětů z bakelitu. Macharacek V., Vatrassova Z.), Českosl. dermatol., 1956, 31, № 3, 133—140 (чеш.; рез. рус., англ.)

На основании данных гигиенич. изучения процесса прессовки изделий из бакелита было установлено, что дерматозы у рабочих возникали вследствие нару-



нения правил техники безопасности (работа незащищенными руками, без рубаш) и плохой вентиляции (повышение содержания формальдегида в воздухе рабочих помещений). При помощи накожных проб показано, что наибольшим сенсибилизирующим действием обладает уротропин, затем следует формальдегид и фенол. Муравьиная к-та, входящая в состав прессовочной массы, не является причиной возникновения дерматозов.

Т. Бржевская  
10705. Мыла для профилактики профессиональных дерматитов. Ремон (Les savons d'entreprise dans la prophylaxie des dermatoses professionnelles. Raymond Victor), Arch. malad. profess., 1955, 16, № 4 bis, S 249—S 252 (франц.)

Обсуждаются причины возникновения профессиональных дерматитов, вызванных некоторыми моющими средствами, применяемыми на производствах. Приводится состав 3 моющих средств, не оказывающих на кожу вредного действия: 1) древесные опилки, мыло, карбоксиметилцеллюлоза, тифеноловое масло (pH 9,7); 2) древесные опилки, силикагель, алкил-арил-сульфоновый смачиватель (pH 7); 3) прованская глина, мыло (pH 9,6).

С. Яворовская  
10706. Гигиена и техника безопасности в пищевой промышленности. Малажье (Hygiène et sécurité dans les industries alimentaires. Malagie M.), Inds agric. et aliment., 1954, 71, № 6, 513—523 (франц.)

Перечислены основные факторы, влияющие на условия работы на предприятиях пищевой промышленности: освещение, аэрация, вентиляция, кондиционирование воздуха и др. Рассмотрено расположение и внутреннее устройство рабочих помещений с точки зрения промышленной гигиены и техники безопасности. Даны рекомендации по предотвращению несчастных случаев.

С. Яворовская  
10707. Вредные для здоровья породы деревьев. Зандерман, Баргхорн (Gesundheitsschädigende Hölzer. Sandermann Wilhelm, Barghoorn Adolf-Wilhelm), Holz Roh- und Werkstoff, 1956, 14, № 3, 87—94 (нем.)

Описаны заболевания главным образом кожи и слизистых оболочек у лиц, работающих с некоторыми тропич. растениями. Причиной заболеваний являются в-ва, содержащиеся в древесине хвойных и лиственных деревьев: хлорофорины, хризофанангидроантрон, гематосилин, бразилин, морин, рабинин, ксантоксин и др.

М. Фишбейн  
10708. Удаление радиоактивной пыли из легких человека. Алберт, Арнетт (Clearance of radioactive dust from the human lung. Albert Roy E., Arnett Lawrence C.), Arch. Industr. Health, 1955, 12, № 1, 99—106 (англ.)

Было установлено, что после введения в легкие человека торона (совместно с пылью каолина, величина частиц которой была равна 1,1—1,3 м), половинное уменьшение  $\gamma$ -излучения от грудной клетки наступало через 9 час. Это дает повод считать, что процессы выведения не могут существенно уменьшать облучение легочной ткани продуктами распада торона или радона. В случае введения пыли Fe с примесью Fe<sup>59</sup> (100 мкюри на 1 г) очистка легких происходила в две фазы: в первые 2—4 часа удалялось от 36 до 53% первоначальной активности, в последующие 30 час. освобождение легких от Fe<sup>59</sup> увеличивалось до 47—68%. Чем больше была средняя величина частиц, тем большая их часть выделялась в первую фазу. Библ. 7 назв.

Б. Товбин  
10709. Радиоактивные осадки. Либби (Radioactive fallout. Libby Willard F.), Nat. Safety News, 1955, 72, № 5, Sec. 1, 60, 62, 98—99 (англ.)

Рассматривается вопрос об исследовании радиоактивных осадков, образующихся после взрыва ядерных бомб, и мерах защиты от них. Известно, что Sr<sup>90</sup>, попавший в дождевую воду, задерживается слоем почвы в несколько см. Возможность попадания Sr<sup>90</sup> в посевы и траву зависит от содержания в почве Са. Из продуктов питания Sr<sup>90</sup> в наименьшей степени попадает в мясо, больше в сыр, молоко и т. д. Одним из распространенных методов защиты является ожидание в убежище, пока радиоактивность осадка уменьшится до безопасного уровня в результате естественного распада. Указывается на необходимость наличия достаточного кол-ва приборов для обнаружения  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучения, обучения людей обращению с ними, а также эксперим. проверки эффективности мер защиты от радиоактивных осадков.

И. Левин  
10710. Определение активности упакованных радиоактивных отходов. Олесон (Estimation of curie content of packaged radioactive wastes. Oleson Frederick B.), Arch. Industr. Health, 1955, 12, № 4, 383—387 (англ.)

Описан метод определения активности (А) в кюри радиоактивных отходов, упакованных в стальные бочки, выложенные защитным слоем бетона (В), по мощности дозы  $\gamma$ -излучения, измеряемой ионизационной камерой с динамич. электрометром. Измерены эффективные коэфф. ослабления (ЭКО) в слое В  $\gamma$ -источников Cs<sup>137</sup>, Co<sup>60</sup> и Ra, помещенных в пустые бочки указанного типа. Для отходов, сконцентрированных из защитной воды канала для хранения облученных блоков горючего, установлено, что  $\gamma$ -излучение обусловлено в основном Cs<sup>137</sup>. Соотношение между А Cs<sup>137</sup> и остальных радиоизотопов (Pm<sup>147</sup> и Sr<sup>90</sup>) равно 1:2. Для этих отходов А равна  $K \cdot I \cdot \exp \mu t$ , где  $K = 3,03$ ,  $I$  — мощность дозы в рентген/час на расстоянии 61 см,  $t$  — толщина В в см и  $\mu$  — ЭКО, равный для Cs<sup>137</sup> в обычн. В 7,6 см<sup>-1</sup>. В аналогичной ф-ле для Co<sup>60</sup>  $K = 0,264$ ,  $\mu = 5,5$  для обычного В, 8,2 для В с лимонитом и 14,6 см<sup>-1</sup> для В с лимонитом, армированного сталью.

В. Левин  
10711. Оборудование для контроля жидких радиоактивных отходов. Радди (Equipment for control of 'hot' liquid wastes. Ruddy John M.), Plant Engng, 1955, 9, № 11, 102—105, 192, 194 (англ.)

В соответствии с системой контроля жидких отходов хим., биол. и мед. лабораторий различают 3 типа в зависимости от уровня радиоактивности: «холодные» (Х), отходы которых содержат радиоактивные в-ва (РВ) в кол-ве нескольких мкюри, «теплые» (Т) (отходы содержат РВ от нескольких мкюри до 1 кюри) и «горячие» (Г) (отходы содержат РВ в кол-ве многих кюри). Контрольная аппаратура состоит из нейтрализаторов, сборных баков и пробоотборников. Нейтрализующими агентами для Х и Т служит мрамор, для Г — NaOH. Описаны системы и конструктивные материалы для изготовления сборных баков и нейтрализаторов, а также системы пробоотбора для контроля отходов Х, Т и Г.

Г. Людмрская  
10712. О безопасности работы с радиоактивными веществами. Конечный (Za bezpečnou práci s radioaktivními látkami. Konečný Ferdinand, Bezpečn. a hyg. práce, 1956, 6, № 7, 197—199 (чеш.). Краткое изложение инструкций по технике безопасности при работе с радиоактивными в-вами. Характеристика контрольных приборов, выпускаемых Научно-исследовательским ин-том безопасности труда в Праге.

Т. Бржевская  
10713. Защита от радиоактивных воздействий. Десов А. Е., Строит. пром-сть, 1956, № 2, 28—31  
Для определения коэфф. поглощения  $\gamma$ -лучей Со<sup>60</sup> для пяти составов бетонов на тяжелых заполнителях плиты бетона 75×75×10 см и чугуна 75×75×3 см просвечивались  $\gamma$ -лучами от установки ГУП-50

(20 экв Ra) по 2 схемам: с широким и узким пучками. Установлено, что при узком пучке (диаметр диафрагмы 10—12 мм) излучение ослабляется быстрее, чем при широком. Коэфф. поглощения (в см<sup>-1</sup>) для узкого и широкого пучков соответственно были равны: чугун 0,42 и 0,289, бетон с заполнителями (лимонит+чугун): 0,249 и 0,205, (песок+чугун) 0,222 и 0,186, (лимонит+лимонит) 0,152 и 0,136, (песок+щебень) 0,134 и 0,123, (песок+щебень с добавкой буры) 0,135 и 0,122. Приведены номограмма для нахождения толщины защиты по заданной степени ослабления излучения, данные по составу исследованных бетонов, схемы установок, кривые ослабления излучения Со<sup>60</sup>. В. Левин

**10714.** Защита от излучения и использование приборов, основанных на радиоактивности. Меценер (Über Fortschritte im Strahlenschutz und in der Anwendung radioaktiver Geräte. Mezenner M.), Textil-Rundschau, 1956, 11, № 4, 202—206 (нем.) Рассмотрено состояние государственного регламентирования защиты от излучения на промышленных предприятиях Швейцарии. Особое внимание уделено безопасности применения радиоактивных в-в для ионизации воздуха в промышленных условиях. Дано описание изготовления и эксплуатации промышленных ионизаторов воздуха и приборов для измерения ионизации.

В. Левин

**10715.** Бетон для защиты от радиоактивных излучений. Миронов С. А., Пономарев К. К., Бетон и железобетон, 1956, № 7, 259—262

Дано краткое изложение данных по составу и свойствам различных бетонов, применяемых для защиты от радиоактивного излучения. Приведены эмпирич. ф-лы для вычисления зависимости толщины полутолщины γ-излучения в различных бетонах от энергии излучения.

В. Левин

**10716.** Теория силикоза, в основу которой положена растворимость кремневой кислоты. Нагельшмидт Кинг (Die Kiesel säurelöslichkeits-Theorie der Silikose. Nagelschmidt G., King E. J.) Staub, 1956, № 43, 10—17 (нем.; рец. англ., франц.) Обзор. Согласно «теории растворимости», в-ва, обладающие большей растворимостью, более фиброгенны. В последнее время появились факты, противоречащие этому положению: дым кремневой к-ты, имеющей высокую растворимость, не вызывает силикоза, хотя обладает резким токсич. действием; растворимость кварца и тридимита сходна, однако они обладают разной фиброгенной активностью (тридимит значительно активнее); протравленный и электролизированный кварц, растворимость которого резко снижена, вызывает фиброз в те же сроки и в одинаковой степени, как и необработанный, и др. Эти факты могут быть объяснены с точки зрения теории, связывающей фиброгенное действие с поверхностной активностью. Библ. 39 назв.

И. Ковалевич

**10717.** Роль глинистых материалов в возникновении силикоза. Перетти, Оччелла (Il ruolo silicogeno dei materiali argillosi. Peretti J., Occhella E.), Med. lavoro, 1954, 45, № 12, 700—714 (итал.; рец. англ., нем.)

Обзор. Для определения опасности возникновения силикоза у рабочих, имеющих дело с глинистыми материалами, рассмотрено происхождение и минералогич. состав (особенно наличие свободной кристаллич. SiO<sub>2</sub>) важнейших видов глин (Г). Указано, что независимо от своего происхождения Г очень легко сочетаются с SiO<sub>2</sub>. У осадочных пород условия генезиса, переноса и отложения способствуют дальнейшему повышению содержания свободной SiO<sub>2</sub>. В силу микро- и скрыто-кристаллич. структуры Г и сложности минералогич. состава, оптич. и хим. анализы должны дополняться термич., спектрометрич. и пр. исследованиями. Таким

путем можно определить способность многих Г, применяемых в керамике, литейном деле, в качестве обжигающих, огнеупорных, вяжущих и др. материалов, вызывать силикоз или неспецифич. пневмокониозы. Библ. 79 назв.

З. Бобры

**10718.** Задержка в дыхательных путях кварцсодержащей пыли при некоторых производственных процессах. Павлова М. В., Тр. Ленингр. сан.-гигиен. мед. ин-та, 1955, 21, 27—50

См. РЖХим, 1955, 45138

**10719.** О состоянии нервной системы при силикозе. Бархад Б. Б., Тр. Ленингр. сан.-гигиен. мед. ин-та, 1955, 21, 51—71

Для выявления рефлекторных изменений, обусловленных раздражением рецепторов легких и дыхательных путей кварцевой пылью, у лиц, страдающих силикозом и силико-туберкулезом, были проведены хронокардиография и электротонометрия (определение сопротивления мышц сдавливанию в поперечном направлении) мышц плечевого пояса. Функциональная проба с кофеином показала, что у больных силикозом и силико-туберкулезом хронокарсия и тонус мышц изменяются позже и более глубоко и позже возвращаются к исходному уровню, чем у здоровых. Полученные данные свидетельствуют об относительно меньшей способности центральной нервной системы больных переходить от одного состояния к другому.

Б. Товбин

**10720.** Электрокардиографические исследования у рабочих фарфоровой промышленности. Агапитова А. С., Тр. Ленингр. сан.-гигиен. мед. ин-та, 1955, 21, 87—92

Электрокардиографич. исследованию подверглись 82 рабочих фарфорового з-да различного профессионального состава, возраста и стажа. Наибольший интерес представляла частота отклонений от нормы при силикозе, силикотуберкулезе и туберкулосиликозе, особенно отчетливо выразившаяся в удлинении отрезка PQ и смещении электрич. оси сердца. Чаще всего встречалось снижение показателя сердечного цикла (у 29 человек <60, у 12 <65), что позволило допустить возможность нарушений со стороны проводящей системы сердца, которые не могут быть полностью отнесены за счет его органич. поражения. Высказано предположение, что изменения мышцы сердца объясняются не только возникающими при силикозе гипоксемией и расстройством кровообращения в малом круге, но также рефлекторными влияниями со стороны дыхательных путей и легких. Дистрофич. процесс в миокарде может служить раздражителем, вызывающим рефлекторное изменение ритма сердечной деятельности.

Б. Товбин

**10721.** Адаптометрические исследования у рабочих фарфоровой промышленности. Агапитова А. С., Тр. Ленингр. сан.-гигиен. мед. ин-та, 1955, 21, 81—86

При помощи адаптометра Нагеля у рабочих фарфоровой пром-сти определялась темновая адаптация глаз. Было установлено несколько парадоксальных фактов: у больных начальными формами силикоза темновая адаптация оказалась пониженной, а у больных силико-туберкулезом — значительно повышенной, несмотря на их более пожилую возраст. Первое объясняют влиянием дополнительных производственных факторов (конвекционного тепла), второе — повышенной возбудимостью центральной нервной системы при туберкулезной интоксикации.

Б. Товбин

**10722.** Клиника силикоза и силикотуберкулеза у рабочих фарфоровой промышленности. Матусевич Я. З., Агапитова А. С., Михайлова Т. Г., Тр. Ленингр. сан.-гигиен. мед. ин-та, 1955, 21, 20—26

При медицинском обследовании 360 рабочих фарфоровой пром-сти в возрасте 30—50 лет и старше с про-

фессиональным стажем 5—10 лет и более были обнаружены случаи гипертрофич. и атрофич. ринита, ринофарингита, хронич. катарального и гнойного отита, тонзиллита и фаринго-ларингита, склеротич. процессы, заменяющие слизистые оболочки верхних дыхательных путей и вызывающие прогрессирующую их атрофию. Отмечено небольшое увеличение поперечника сердца и дистрофич. изменения миокарда. Электрокардиограммич. исследования показали, что на характере электрокардиограммы отражается возраст и перенесенные в прошлом болезни. Рентгенологически и лабораторно установлены заболевания хронич. гипацидными гастритами. В случаях запущенного силикоза у больного наблюдался склероз и атрофич. изменения в пищеварительной системе, изменение общей иммунологич. реактивности организма. Б. Товбин

10723. К вопросу об атипичных уплотнениях легких у субъектов, подвергающихся воздействию кремневой пыли. Роль инфекции в их происхождении. Гали, Минетт, Перрен, Рош, Турен (A propos de condensations chroniques atypiques chez des sujets exposés au risque silicotique. Le rôle de l'infection dans leur genèse. Galy P., Minette A., Perrin L. F., Roche L., Toureine R. G.), Semaine hôpitaux Paris, 1956, 32, № 15, 841—847 (франц.; рез. англ., исп.)

Описаны три случая атипичных уплотнений легких у рабочих, подвергавшихся воздействию кремневой пыли. Рассмотрена относительная роль туберкулезной инфекции и кремния в их возникновении.

С. Яворовская

10724. Запоздалый силикоз или атипичный фиброзный туберкулез (анатомо-клинические наблюдения над старым рудокопом). Гали, Минетт, Перрен, Рош (Silicose retardée ou tuberculose fibreuse atypique? A propos d'une observation anatomo-clinique chez un ancien mineur. Galy P., Minette A., Perrin L. F., Roche L.), Semaine hôpitaux Paris, 1956, 32, № 15, 837—841 (франц.; рез. англ., исп.)

Описан случай возникновения дыхательной недостаточности при наличии фиброзного уплотнения в верхушках легких у пожилого рудокопа через 8 лет после 30 лет работы в условиях высоких кон-пий кремний-содержащей пыли. Наличие палочек Коха в легочной ткани и пневмококковой инфекции в обоих легких позволяют считать, что в паренхиме, ранее подвергавшейся действию пыли, развился атипичный туберкулезный процесс.

С. Яворовская

10725. О возможности заболеваний пневмококкозом на гончарных, кирпичных и черепичных заводах. Эйтденхуф (Contribution à l'étude des risques de pneumoconiose dans les poteries, les briqueteries et les tuileries. Uytendhoeft A.), Arch. belges med. sociale, 1955, 13, № 5, 219—270 (франц.)

При медицинском обследовании 302 рабочих кирпичных, гончарных и черепичных з-дов пневмококкоз был установлен у 21,52%. Основной вредностью указанных произ-в является пыль, состоящая из угля и обожженной земли, которая содержит  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{BaCl}_2$ , глазури, содержащие 30—35%  $\text{PbO}$ , а также смазки для матриц, в состав которых входят мазут и нефтяные масла (могут вызывать дерматиты). Содержание свободной  $\text{SiO}_2$  в пыли составляло в среднем 23%. Частиц размером  $< 5 \mu$  в пыли сушильных камер было ~40%, в печной пыли (в основном угольной) 18,5%.

С. Яворовская

10726. Асбестоз. Носаль (Azbestóza. Nosál Miloš), Pracovní lékař., 1956, 8, № 3, 198—200 (словац.)

При рентгенологич. обследовании 48 рабочих асбестового з-да (средний стаж 11,5 лет) у 2 человек были отмечены характерные признаки асбестоза (А), а у 3 — подозрение на А. На основании литературных и собственных данных делается вывод, что наибольшей опасности подвергаются рабочие, занятые прядением асбестового волокна и выработкой асбестовых тканей (высокая запыленность, длинные волокна), а также при произ-ве асбестоцементных кровельных перекрытий. Описываются характерные симптомы А (одышка, цианоз, чувство сухости во рту, затемнение нижних легочных долей и др.). Рекомендуются периодич. медицинские осмотры всех рабочих асбестовых з-дов.

Т. Бржевская

10727. Простой способ люминесцентного исследования промышленной пыли. Миронов Л. А., Материалы по вопр. гигиены труда и клиник проф. болезней. Сб. 5. Горький, 1956, 196—204

Разработаны установки, представляющие собой обычный микроскоп с лампочкой накаливания УФ-света или со скрещивающимися светофильтрами. Такими установками возможно и целесообразно пользоваться при определении качеств. состава промышленных пылей. Пыли, не имеющие собственной флюоресценции, подвергаются окрашиванию флюорохромами (аурамином О, родамином Ж, родамином ВВ) и дают характерную для каждой из них цветность свечения. Попытка сочетать качеств. и колич. определение пыли при помощи люминесценции пока не дала желаемых результатов из-за смывания пылинок при окрашивании.

И. Лекке

10728. Исследование распределения пыли промышленными предприятиями. Саболь (Ipri üzemek porózásának vizsgálata. Szabolcs Gábor), Magyar techn., 1954, 9, № 4, 225—226 (венг.)

Предлагается увеличение скорости выхода дымовых газов для удаления места осаждения пыли. Приводится график зависимости расстояния до места осаждения от размеров частиц при данной скорости ветра. Рассматриваются вопросы пылеулавливания.

М. Мишке

10729. Загрязнение воздуха отходящими газами. Бернхард (Die Verunreinigung der Luft durch Abgase. Bernhard Paul), Techn. Rundschau, 1955, 47, № 53, 25, 27, 29 (нем.)

Приведены данные о загрязнении воздуха различными отходящими газами, в частности от двигателей внутреннего сгорания, особенно при применении свинец-содержащего бензина. Описано их влияние на состояние здоровья, указаны симптомы отравления у людей. Обсуждаются мероприятия по уменьшению загрязнения воздуха и источников питьевой воды.

Я. Дозорец

10730. Борьба с загрязнением воздуха. Влияние загрязнений на заболеваемость. Техника микроанализа. Гринберг, Джейкобе (Air pollution control: health aspects and microtechniques. Greenburg Leonard, Jacobs Morris B.), Trans. N. Y. Acad. Sci., 1956, 18, № 4, 289—297 (англ.)

В статье содержится описание техники отбора проб загрязненного городского воздуха методом длительного осаждения, абсорбции, фильтрации и конденсации, а также методы микроанализа проб на  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , альдегиды, пиниды, озон, свинец, углеводороды, фтористые соединения и др. Библ. 28 назв.

Ю. Скоренский

10731. Очистка воздуха в стекольной промышленности. Страх (Uprava vzduchu ve sklárském průmyslu. Strach Josef), Sklár a keramik, 1955, 5, № 9, 202, 207 (чеш.)

Указывается на необходимость систематич. очистки производственной атмосферы от пыли, содержащей вредные газы и пары, и особенно  $\text{SiO}_2$ , влияющие отрицательно на здоровье рабочего. Приводятся допустимые



нормы содержания в производственных помещениях вредной пыли согласно ГОСТ 1324-47. Обращается внимание на профилактич. мероприятия, устраняющие вредное действие кремнеземной пыли путем разбрызгивания спец. приспособлением р-ра сернокислого кальция, обезвреживающего действие кремнеземной пыли. Перечислены вредные химикаты, газы и пары, проникающие в производственную атмосферу, к которым относятся преимущественно соединения Sb, Se, Te, As, Ba, Co, Pb, Cd, бутылалкоголь, метилалкоголь и формальдегид. Д. Шапиро

**10732. Очистка воздуха активированным углем.** Вагемакер (Purification de l'air dans les industries au moyen de charbon actif. Wagemaker J.), РАСТ, 1956, 10, № 1, 50—52 (франц.)

Очищаемый воздух пропускается через заполненные активированным углем канистры с пропускной способностью 10—30 м<sup>3</sup> и сопротивлением прохождению воздуха 2—6 мм вод. ст. каждая. Даны схемы соединений канистр.

Н. Соловьева

**10733. Опытная станция для проверки методов определения загрязнения атмосферного воздуха.** Двуконьсеры. II. Фишер, Чута, Шах, Блажкова (Pokusná stanice pro kontrolu metod na zjišťování znečištění ovzduší. Kyslíčnickí siričity. II. Fíšer K., Čuta J., Šach J., Blažková A.), Českosl. hyg., epidemiol., mikrobiol., imunol., 1955, 4, № 5, 245—248 (чеш.; рез. русс., англ.)

Описано устройство и работа опытной станции (ОС) для проверки методов определения малых конц-ий газов в атмосферном воздухе. ОС является модификацией станции Урона и Богге (Anal. Chem., 1951, 23, 1517). Исследуемый газ непрерывно вводится в струю воздуха или азота. Работа ОС проверена на SO<sub>2</sub>. Поглощенный в абсорберах SO<sub>2</sub> определялся йодометрич., колориметрич. и полярографич. методами. В таблицах приведены результаты определения SO<sub>2</sub> в воздушно-газовой смеси и в поглотительной жидкости. Полное поглощение в микропоглотителях происходило при скоростях тока воздуха (азота) 2—6 л/мин, в импиджерах при 2—3 л/мин. С. Яворовская

**10734. Безопасное использование отходящих газов хлорных заводов и азота с завышенным содержанием кислорода.** Товбин Б. А., Сб. тр. кафедры техники безопасности 1953—1955, Моск. ин-т хим. машиностр., М., 1956, 54—69

Исследованы факторы, влияющие на пределы воспламенения абгазов, получаемых при произ-ве жидкого Cl<sub>2</sub>, содержащих (в %): Cl<sub>2</sub> 40—65, H<sub>2</sub> 3—7, O<sub>2</sub> 6—10 и N<sub>2</sub> 26—43 и используемых для получения C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl. В зависимости от содержания H<sub>2</sub> в смеси газов последние классифицируются как взрывоопасные ( $\geq 7\%$  H<sub>2</sub>), пожароопасные (4—6,5% H<sub>2</sub>) и безопасные в пожарном отношении ( $\leq 3,5\%$  H<sub>2</sub>). Содержание в газах после хлорирования O<sub>2</sub> 10—20%, H<sub>2</sub> 0,8—4,0% и паров C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 0,8—4% с добавлением до 100% инертных газов приводит к воспламенению газовой смеси и образованию взрывов. Пределы взрывного давления для указанных смесей составили 0,1—4 атм. Смесей, содержащие O<sub>2</sub>  $\leq 8,0\%$ , H<sub>2</sub> 0,5—4,0%, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 0,5—4,0%, при добавлении N<sub>2</sub> до 100% пожаробезопасны. Вводя коэфф. надежности 1,5, можно принять безопасными в пожарном отношении смеси, содержащие 0,2  $\leq 5,3\%$ , H<sub>2</sub> 0,5—7%, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 0,5—4,0% (остальное N<sub>2</sub> или другой инертный газ).

М. Фишбеин

**10735. Устранение пыли и дыма в литейных.** Уилкинс (Dust and fume extraction in foundries. Wilkins J. A.), Foundry Trade J., 1956, 100, № 2068, 381—387 (англ.)

**10736. Методы изучения загрязнения [городского] воздуха.** Химеон (Air pollution methodology.

Himeon W. C. L.), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1956, 17, № 2, 197—203 (англ.)

**10737. Кондиционирование воздуха в печатных цехах.** I. Увлажнение. Уэстбрук (Control of atmospheric conditions in printing and converting plants. I. Humidification. Westbrook F. A.), Paper and Print, 1956, 29, № 1, 59, 61, 63 (англ.)

Кратко описываются системы автоматич. контроля влажности и т-ры воздуха типографий, аппаратура для парового и водяного увлажнения, подсушивания, нагрева и фильтрации (освобождение от пыли, загрязнений и капель воды).

Ю. Скореецкий

**10738. Загрязнение воздуха в помещениях.** Дебом, Деюсс (La pollution de l'air en milieu confiné. Etude de quelques cas de pollution. Desbœufs P., Deshusses J.), Bull. Inst. nat. génévois, 1956, 58, 147—171 (франц.)

Изложены методы определения загрязнений воздуха жилых и производственных помещений продуктами горения твердого и газообразного топлива. Описаны способы отбора проб воздуха, их анализ, способы выяснения источников выделения вредных примесей и путей их распространения. Дан перечень применяемой аппаратуры и краткое изложение методов анализа.

С. Яворовская

**10739. Максимально допустимые концентрации примесей в воздухе на рабочих местах и приборы для анализа следов газа.** Эберт (MAK-Werte und Gasspürgeräte. Ebert A.), Schweiz. techn. Z., 1956, 53, № 4, 65—70 (нем.; рез. франц.)

Приводятся опасные конц-ии 18 газов и паров в производственных помещениях, а также предельно допустимые конц-ии газов и паров (120 в-в), пылей, дымов и туманов (38 в-в). Описываются приборы для колориметрич. определения следов вредных в-в в воздухе. Конц-ия в-ва определяется по кол-ву ходов поршня засасывающего воздух насоса и длине окрашенной части индикаторной трубки при помощи спец. таблиц.

И. Ихлов

**10740. Очистка газов и сточных вод в производстве целлюлозы.** Робертс, Фаррар (The treatment of gaseous and liquid effluents attendant in the manufacture of viscose cellulose film. Roberts C. B., Farrar H. T.), Roy. Soc. Promot. Health J., 1956, 76, № 1, 36—44, discuss. 45, 46 (англ.)

При хорошей герметизации отсос газов от одной целлюлозной машины снижен с 1500 м<sup>3</sup>/мин до 1050 м<sup>3</sup>/мин и конц-ия H<sub>2</sub>S в газах повышена до 250 мг/м<sup>3</sup>. Из различных способов очистки газов практически пригодным оказался только метод очистки орошением газов в скруббере щел. жидкостями. По экономич. соображениям для этой цели пригодны лишь отходы щелочи. Для очистки применяют железо-содово-щел. способ: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>S → NaHS + NaHCO<sub>3</sub>; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3NaHS → Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + 3NaOH; 2Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + 3O<sub>2</sub> → 2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 6S; NaOH + H<sub>2</sub>S → NaHS + H<sub>2</sub>O; 2NaHS + 2O<sub>2</sub> → Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O. Часть H<sub>2</sub>S превращается в элементарную S, другая — в Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Наиболее пригодным оказался скруббер производительностью 1800 м<sup>3</sup>/мин газа, выложенный пластиком из полихлорвинила. Содержание H<sub>2</sub>S в газе, очищенном в скруббере, составляет 5—6 мг/м<sup>3</sup>. Очистка производственных сточных вод ведется обычным способом, описание которого приводится. А. Пакшвер

**10741. Уничтожение тумана в красильных цехах.** Рудольф (Entlüftung bzw. Entnebelung von Färbereien. Rudolph W.), Textil-Praxis, 1954, 9, № 12, 1186—1187 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Сохранение тепла в красильных цехах способствует уничтожению тумана и предотвращению конденсации паров. Отопление кровли во избежание пропихивания холодного воздуха снаружи помещения достигается устройством кольцевого паропровода. С целью усиле-

ного отсоса влажного воздуха в центре кровли устанавливается вытяжная труба, имеющая внутри змеевик для подогревания воздуха. Для обогрева змеевика может быть использован нагретый воздух с т-рой 80—90°, отходящий из сушильных камер.

Б. Товбин  
10742. Поражения электрическими зарядами. К л у г е (Schadensfälle durch berührungs- und reibungselektrische Aufladungen. K l u g e W e r n e r), Werkstattstechnik und Maschinenbau, 1956, 46, № 4, 168—173 (нем.)

В связи с ростом применения искусств. непроводящих материалов и увеличением скоростей машин возросла частота поражений статич. электр. зарядами, возникающими при трении и соприкосновении материалов. Заземления машин или применения щеток в этом случае недостаточно. Для уменьшения возможности поражения статич. электр. зарядами рекомендуется увеличение электропроводности искусств. материалов и окружающей их среды. Рассматривается природа электризации приводных ремней, газов, зернистых и пылевых материалов, а также тела человека. Описан случай пожара, возникшего от искры, образовавшейся при вытирании рук. Библ. 14 назв.

Г. Дикерева  
10743. Соблюдение противопожарной безопасности при полимеризации масел. С и т к е в и ч (Bezpieczeństwo przeciwpożarowe przy zagęszczaniu olejów. Sitkiewicz Jerzy), Przegl. pożarn. 1956, 35, № 4, 10—16 (польск.)

Наиболее опасной в пожарном отношении операций при обработке растительных масел (РМ), применяемых для изготовления красок и лаков, является процесс полимеризации, проводимый при т-рах, близких к т-рам их воспламенения. Разогрев РМ (льняного и др.) >320° не допускается; снижение т-ры производится разбавлением холодным полимеризованным РМ. Для предотвращения в резервуары РМ необходимо снизить его т-ру до 120°. Полимеризацию ведут в атмосфере CO<sub>2</sub> или в вакууме. Степень заполнения аппаратов должна быть ≤ 2/3—3/4 их высоты вследствие вспенивания РМ. Во избежание сильного вспенивания подогрев РМ до 100° ведется медленно и при непрерывном перемешивании. К противопожарным мерам при хранении и транспортировке РМ относятся удаление резервуаров от производственных помещений на расстояние 15—20 м, закапывание резервуаров в землю и очистка РМ от легколетучих примесей. С. Яворовская

10744. Воспламеняемость метано-воздушных смесей искрами удара и трения. Стрельчук Н. А., Бессуднова М. Ф., Сб. тр. кафедры техники безопасности 1953—1955. Моск. ин-т хим. машиностр., М., 1956, 94—129

Описана методика проведения опытов и показано, что метано-воздушные смеси, содержащие до 8,5% CH<sub>4</sub>, воспламеняются от искр, образующихся при трении твердых сталей об абразивные (карборундовые) диски и при ударах стальных молотков о стальные образцы, только при добавке к смесям 4—4,5% O<sub>2</sub>. Методом интерполяции построены кривые вероятности частоты воспламенения этих смесей. Теоретич. расчеты теплового баланса искр во времени показали, что при диаметре искры 0,5 мм, периоде свечения 0,01 сек. искра охлаждается до 600° (т. е. до т-ры, лежащей ниже т-ры воспламенения метано-воздушных смесей) в течение 0,5 сек., тогда как период индукции взрыва смеси составляет 1—5 сек.

М. Финштейн  
10745. Действие сухого порошка на пену. Херд, Грегстен (Effect of dry powder on mechanical foam. Hird D., Gregsten M. J.), Fire, 1956, 49, № 613, 101 (англ.)

Сообщаются результаты эксперим. проверки совместности одновременного тушения порошковыми огнетушителями и механически образованной пеной горя-

щего бензина при авиационных авариях. Опыты проводились над слоем горящего бензина высотой 40 мм на квадратном поддоне со стороной 915 мм. Испытывались два порошка, приготовленные на основе двууглекислого Na: А — с добавкой 1,5% стеарата Mg и В — с 1% гидрооксифосфата Са. Опыты показали, что прибавление порошка А и В в кол-вах 7,3 кг/м<sup>2</sup> увеличивает «крит.» объемную норму пены, требуемую для гашения пламени в 20 и 2,5 раза соответственно. Наличие порошка может также повести к разрушению ценного покрова и к возобновлению пламени.

Ю. Скорецкий  
10746. Применение CO<sub>2</sub> для гашения подземных пожаров. Хомяков (Zastosowanie CO<sub>2</sub> do gaszenia pożarów dolowych. Chomiacow A.), Przegl. pożarniczy, 1956, 35, № 2, 11—14 (польск.)

Описана техника гашения подземных пожаров посредством CO<sub>2</sub>, а также огнетушительная аппаратура. Перечислены требования техники безопасности, соблюдаемые при гашении.

С. Яворовская  
10747. Проектирование противопожарной защиты с использованием морской воды. Проктор (Design for fire protection using sea water supplies. Proctor Robert E.), Public Works, 1956, 87, № 1, 78—80 (англ.)

10748. Вентиляция помещений, очистка и кондиционирование воздуха. Гофман (Entstaubung, Lüftung und Klimaanlage. Hofmann W.), Industriekurier Wochenausg. Techn. und Forsch., 1956, 9, № 14, 171—174 (нем.)

Для улавливания пыли из воздуха от отдельных источников загрязнений применяют небольшие установки производительностью 3,4—5,3 м<sup>3</sup>/мин с поверхностью фильтрации 0,66 м<sup>2</sup>. При наличии высокого к. п. д. таких установок, достигающего 100% (для тканевых фильтров), воздух можно полностью или частично возвращать в помещение, что дает значительную экономию тепла при отоплении. Для очистки больших кол-в воздуха применяются вращающиеся фильтры с промывочной фильтрующей поверхностью водой и маслом, к. п. д. которых достигает 97—99%. Установки для кондиционирования воздуха могут удовлетворять всем требованиям, предъявляемым промышлен., торговыми и медицинскими учреждениями (т-ра, влажность, дезодорация и дезинфекция воздуха). Приводятся описания вентиляционных, очистных установок и установок для кондиционирования с приложением схем и фотографий.

Н. Дозорец  
10749. Исправление к статье: Баркалов Б. В. «Рабочая разность температур в системах кондиционирования воздуха», Водоснабжение и сан. техника, 1955, № 3, 3

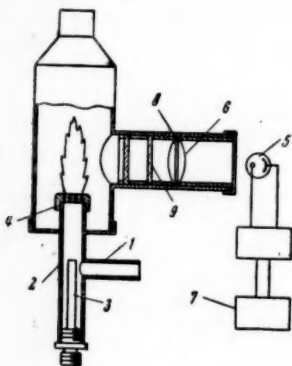
К РЖХим, 1956, 28060  
10750. Производственная санитария при изготовлении льда. Макдоналд (Sanitation in ice plants. Macdonald F. W.), Mod. Sanit., 1955, 7, № 8, 23—25 (англ.)

Установлено, что болезнетворные бактерии могут долго сохраняться во льду, что может явиться причиной заболеваний людей при применении загрязненного льда для охлаждения напитков и т. п. Поэтому качество воды для изготовления льда должно соответствовать бактериологич. и хим. стандартам департамента здравоохранения. Должен быть также установлен санитарный контроль за условиями хранения, дробления и перемещения льда, за очисткой воздуха, за спецодеждой, состоянием помещения, оборудованием и т. д.

Б. Товбин  
10751. Возможно ли оздоровление воздуха с помощью озона? Кнохе (Lufthygiene durch Ozon? Knoche Bernhard), Wärme, Lüft- und Gesundheits-techn., 1956, 8, № 3, 68—70 (нем.)

Обзор. Автор дает отрицательный ответ на поставленный вопрос. Библ. 23 назв. И. Ковалевич

**10752 П.** Исследование газовой среды на наличие мельчайших взвешенных частиц (Examination of gaseous mediums for minute particles suspended therein) [General Electric Co.]. Англ. пат. 716163, 29.09.54 Газовая среда исследуется на содержание взвешенных в ней частиц (Ч). Исследуемый воздух инжектируется в трубку 1 потоком газа, входящим в трубку 2 через трубку 3. Газ и воздух смешиваются в 2 и сгорают в горелке 4. Нагретые Ч поднимаются в пламени и свет, излучаемый каждой Ч, воспринимается фотоэлементом 5, расположенным позади узкой щели 6. Когда каждая Ч проходит мимо щели, она повышает пульсацию тока фотоэлемента, связанного со счетчиком 7. Изображение пламени фокусируется при помощи линзы 8, а свет от Ч проходит через



рез фильтр 9. Для определения размера Ч счетчик настраивается только на пульсацию определенной амплитуды. Это может быть получено при регулировке чувствительности фотоэлемента. Г. Людмирская

**10753 П.** Метод транспортировки сухих огнегасительных материалов. Гайз, Паульсен (Method for conveying fire-extinguishing dry chemical. Guise Arthur B., Paulsen William P.) [Ansul Chemical Co.]. Пат. США 2708605, 17.05.55 Патентуется метод распределения потока псевдооживленных огнегасительных материалов на несколько потоков с тем же соотношением кол-в сухого в-ва и транспортирующего газа, как и в первичном потоке. Первичный поток 1 движется в измененном направлении 2 до тех пор, пока не будет восстановлено равномерное распределение при изменении направления движения. Этот поток 2 далее распределяется на несколько перпендикулярных к нему потоков 3. В. Коган



ление частиц, нарушенное при изменении направления движения. Этот поток 2 далее распределяется на несколько перпендикулярных к нему потоков 3. В. Коган

**10754 П.** Транспортировка ацетилен. Кемп (Process for transporting acetylene. Kemp Lebbeus C., Jr) [The Texas Co.]. Пат. США 2730438, 10.01.56

Для предупреждения опасности взрыва газообразный ацетилен (I) предлагается транспортировать по трубопроводам под давлением в виде газозавеси мелко раздробленных инертных к I твердых материалов (ТМ). Взвесь создается при выходе I из хранилища, и ТМ удаляются в месте потребления I. Если I направляется для хим. переработки, то в качестве ТМ предпочтительно использовать в-во, являющееся катализатором процесса. Лучшими ТМ являются металлы (Fe, Al), окислы металлов (ZnO, MgO) или их смеси. Размер ТМ следует выбирать от 10 до 800 м, а скорость перемещения взвеси от 0,6 до 3 м/сек для того, чтобы поддержать турбулентное течение и предупредить оседание ТМ в трубопроводе. А. Ровинский

булентное течение и предупредить оседание ТМ в трубопроводе. А. Ровинский

**10755 П.** Вентиляционное устройство. Хоеркамп (Ventilating apparatus. Hoerkaamp Friedrich) [Anemostat Corp. of America]. Пат. США 2713300, 19.07.55

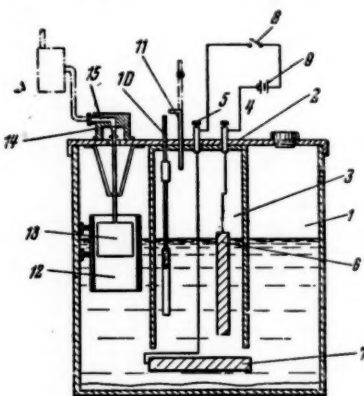
Для сохранения нужного направления потока вентиляционного воздуха, подаваемого в помещение через



распределитель 1, у выступающих частей 2 (помещение показано в плане) установлены перегородки 3, которые направляют поток вокруг 2 и сохраняют основное направление его движения за 2. Ю. Петровский

**10756 П.** Аппарат для стерилизации и дезодорации воздуха. Гаумент (Apparatus for sterilizing and deodorizing air. Goument Vear Oliver). Пат. США 2728121, 27.12.55

Аппарат состоит из камеры 1, заполненной соевым р-ром (NaCl или др. хлорид) и герметически закрываемой крышкой 2, электролитической ванны 3, сообщаемой с 1. В 3 размещены вертикальный 6 и горизонтальный 7 электроды, присоединяемые через наружные выводные контакты 4 и 5 и выключатель 8 к источнику постоянного тока 9. Ванна 3 оборудована устройством, которое распыляет образующийся гипохлорит и состоит из погруженной в р-р трубки 10 и находящейся над р-ром изогнутой трубки 11. Концы 10 и 11 выведены из 3 в виде пульверизатора, продувочным газом для которого служит водород, образующийся в результате электролиза р-ра. Подача в аппарат свежего р-ра производится автоматически с помощью питающего устройства 12, снабженного поплавком 13 и клапаном 14, который открывает канал 15 для впуска р-ра при понижении уровня последнего в аппарате. Ю. Скореецкий



точнику постоянного тока 9. Ванна 3 оборудована устройством, которое распыляет образующийся гипохлорит и состоит из погруженной в р-р трубки 10 и находящейся над р-ром изогнутой трубки 11. Концы 10 и 11 выведены из 3 в виде пульверизатора, продувочным газом для которого служит водород, образующийся в результате электролиза р-ра. Подача в аппарат свежего р-ра производится автоматически с помощью питающего устройства 12, снабженного поплавком 13 и клапаном 14, который открывает канал 15 для впуска р-ра при понижении уровня последнего в аппарате. Ю. Скореецкий

См. также: Отравления: нитритами 3066Бх; свинцом 3121Бх; гексахлордициклогексаном 3344Бх; никелем 3345Бх; трихлорэтиленом 3346Бх; кадмием 3347Бх.



## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

### А

Абдуллаев Г. К. 7895  
Аблов А. В. 7779  
Аблова М. С. 7340  
Або 8545  
Авада 7530  
Авдеева А. В. 10549  
Агабабян А. А. 10348  
Агапитова А. С. 10720—10722  
Агладзе Р. И. 8911  
Анахане 8437  
Акимов А. И. 8653  
Акимова С. М. 8102  
Аксельруд Н. В. 7442  
Алсеева Е. 9360  
Алейников Г. И. 9138  
Алекин О. А. 7878  
Алексанян В. Т. 7958  
Алексиев Е. 7828  
Аленисеева Ц. 10688  
Алмариин И. П. 8369, 8405  
Алимов Р. З. 7703  
Алимовский И. 10412  
Амагаса 7934  
Аmano 8354  
Амелин А. Г. 7749  
Амения Т. 9207 II  
Аммосов И. И. 7860  
Амосов Г. А. 9277  
Ананченко С. Н. 8180  
Ангелов И. И. 10096  
Ангерт Л. Г. 9787  
Андо 9258  
Андреев К. К. 7557  
Андреев Е. 8696  
Андрянов К. А. 8102  
Антипин Л. Н. 7683, 7684  
Антонова А. И. 7589  
Антонов-Романовский В. В. 7304  
Апчерт Т. 8760  
Арабаджян В. И. 7752  
Араки 8403  
Арбузов А. Е. 7990  
Арбузов Б. А. 8838  
Арма 8439  
Арсеньев А. А. 7851  
Артюх И. А. 10336  
Арутюнян А. А. 8447

Архаров В. И. 7558—7560  
Архипов М. И. 10027  
Асо 10325  
Афанасьев Л. А. 8953  
Аэров М. Э. 8746  
Аюсая 8500

### Б

Бабин М. П. 8350  
Бабно А. К. 8398  
Багдасарян Г. П. 7832  
Бадалов С. Т. 7826  
Баженов Н. М. 8286  
Базылев С. А. 9560  
Бакластов А. М. 10599  
Балабанов Т. 9850  
Балавадзе В. К. 9097  
Баладина Н. И. 7494  
Баранова Р. И. 7441  
Барашенков Г. И. 8990  
Баркан С. 10329  
Бархад Б. Б. 10719  
Барчук И. Ф. 8691  
Барышинова М. Н. 8351  
Батурчукова Н. Р. 7439  
Батыр Д. Г. 7779  
Баунов А. М. 7047  
Бацанов С. С. 7279  
Беваенко П. Е. 7856  
Бегунова Р. Д. 10243  
Бегуновская Л. М. 9785  
Бедер Б. А. 7880  
Бейлс Р. Г. 8763  
Белов Н. В. 7269  
Белоглазов К. Ф. 7700  
Белоглазов Н. К. 10629  
Белосуев Е. А. 7811  
Бельский И. Ф. 7592, 8020  
Беляева Л. И. 7812  
Беляков М. И. 7749  
Берг Л. Г. 8407  
Березин Н. В. 8649  
Березина Н. Ф. 7072  
Бернштейн Т. И. 7526  
Берман Е. М. 10055  
Берман Я. П. 10520  
Бессуднова М. Ф. 10744  
Биктимиров Р. 7486  
Билимович Г. Н. 8405  
Бларком Е. В. 8760

Блишников В. А. 7092  
Блох Г. 9006  
Блох Г. А. 9780, 9781  
Блюмберг Э. А. 7547  
Вобович Я. С. 7393  
Богданов Г. А. 7526  
Богомолов А. М. 7199  
Богомолов Б. Д. 9996  
Богомолова М. И. 8654  
Богоявленская Н. В. 10561  
Боник Г. В. 7269  
Болгар И. 10354  
Болдырев Б. Г. 7956  
Болотин А. Б. 7132  
Болотина Ф. Е. 9144  
Большаков А. Г. 10027  
Бондарев М. В. 10251  
Борисевич Н. А. 7191  
Борисова Т. И. 7679  
Боховин И. М. 10555  
Браун В. Г. 7419  
Бродский А. А. 7889  
Брянский Б. Д. 7473  
Бугай П. М. 7184  
Будников П. 9006  
Булин П. П. 10038  
Буров Ю. С. 9094  
Бутт Ю. М. 9098  
Буховец С. В. 7791  
Бык С. Ш. 7451  
Быховский А. 7564

### В

Ваганова В. Н. 8960  
Вазбуцкий Г. Л. 7357  
Вайвад А. Я. 9059  
Вайнштейн Л. Е. 10196  
Вакбаясы 8167  
Вальц И. Э. 7858, 7863  
Ванаг Г. 9214  
Ванаг Г. Я. 8062  
Ван Динке А. Р. 7419  
Ван Цзюнь-жюнь 8441  
Варивола И. Х. 7464  
Варламов М. Л. 8779  
Васильев В. 8832  
Васильев В. П. 7296  
Васильева-Савиновская С. А. 9795 Д  
Ватанабе 8302  
Ватанабе 9840  
Вашенко В. В. 7685

Ведянский П. 10402  
Вейц И. В. 7166  
Векслер В. И. 7542  
Веллер Е. А. 8650, 9538 7132  
Веневцев Ю. Н. 7262  
Верболович П. А. 7111  
Верещагин А. Н. 9283  
Верещагин Л. Ф. 7460, 8689  
Веселовский Н. В. 7877  
Визбарайте Я. И. 7130  
Вильбах К. Е. 7419  
Виноградов Г. В. 9361  
Виноградов К. В. 9278  
Виноградова С. В. 8328  
Винокуров Л. А. 7304  
Виравосский А. С. 7069  
Витченко Н. К. 7780  
Витяева С. И. 7698 Д  
Власкин М. А. 8787  
Влечен А. А. 7689  
Воеводский В. В. 7579  
Волженский А. В. 9094  
Волнова М. И. 8835  
Волосевич Г. Н. 9018  
Волошин В. А. 7509 Д  
Волькенштейн М. В. 8286  
Воробьева В. Т. 7657  
Воронов А. В. 7427  
Воронов Ф. Ф. 7460  
Восольсобе Я. Я. 8772, 8773

### Г

Габриэлян Т. М. 10348  
Гавришун С. И. 7356  
Галкин Е. М. 8691  
Галушко В. П. 8903  
Гакуш Б. 10663  
Гао Сюэ-си 8502  
Гарбер Ю. Н. 9217  
Гделлишвили М. Я. 8911  
Гейсберг С. М. 10080  
Герасимов А. Ф. 7730  
Герлит Ю. Е. 7401  
Герман М. Я. 9230  
Герцринен С. Д. 7294, 7564  
Герштейн Н. А. 7941  
Гейстер Е. Л. 8105  
Гибало И. М. 8369  
Гиллер Я. Л. 7894  
Гинзбург А. И. 7858

Гинзбург Д. М. 7441  
Глазкова А. П. 7557  
Глембоцкий И. И. 7131, 7132  
Гиндло К. П. 10461  
Годнев И. Н. 7432  
Голки О. З. 7377  
Головин С. С. 10517  
Головин Н. 10412  
Головтеева А. А. 10501  
Голощаева И. С. 10059  
Голубева А. Г. 9782  
Голубенко З. П. 7478  
Гольдешфарб А. И. 9012  
Гольдфарб Я. Л. 8030  
Гончаревский М. С. 10561  
Гончарова И. А. 7877  
Горбатова В. А. 7110  
Горбачев С. В. 7639  
Гордадзе Г. С. 7148  
Гордиенский А. В. 8532  
Горин Ю. А. 7591  
Гороховский В. М. 7692  
Горфинкель Ф. З. 8052  
Готлиб Ю. Я. 8286  
Гото 8046  
Гото Э. 10675 II, 10676 II  
Гофман В. Э. 9059  
Гохштейн Я. П. 7690  
Грабова Е. И. 7639  
Грей П. М. Д. 8762  
Григорьев В. А. 10599  
Гринлиф Е. 8760  
Гринштейн И. М. 9995  
Грушко И. Е. 7592  
Грызлова Т. А. 10509  
Губарь С. Е. 10449  
Гудович Л. А. 9055  
Гумилевский А. А. 7356  
Гун Ан-юнь 7045  
Гун Чжао-тун 8363  
Гурвич Л. В. 7166  
Гуревич Г. Л. 10167  
Гуреев А. А. 9346  
Гуржий Д. В. 7830  
Гурова Е. И. 10336  
Гурок Г. А. 8742  
Гусева Л. И. 7401  
Гушев К. Н. 9014  
Давыдов А. Т. 7473

### Д

Давыдов И. А. 10517	Индина 10434	Камбара 9316	Кобаяси С. 10671	Кудачков И. 8638, 8639
Дарбинян М. В. 8447	Иисеи 8539	Камбасясы 10277	Ковалев Г. А. 7275	Кудо 9311
Дацио В. Г. 7878	Иммура 8400	Канродзи 8425	Коваленко К. Н. 7494	Кудрявцев В. Б. 7631
Дашневич В. Н. 8022	Икари 7723	Канцелпольский И. С. 9060	Коваленко Н. П. 10549	Кудрявцев Г. И. 10084
Деревягина Н. Л. 7591	Икэбэ 9303	Канцелярский А. М. 7130	Ковальчук П. 10360	Кудрявцев Р. В. 7414
Дерев Н. К. 8960	Имай 8297		Коваленко Н. Н. 10653	Кузнецов В. Д. 7704
Дерягин В. В. 7705	Имай 8470	Канчеева О. А. 8566	Ковнер М. А. 7199, 7200	Кузнецов М. Д. 10617
Джафаров Г. М. 9056	Имай 8546	Канеи 8627	Когэ 9773	Кузнецова Л. А. 10506
Джигу 8018	Имамура 10687	Каплан А. Я. 8092	Кодама 8348	Кузнецова М. И. 7096
Джалошский И. Е. 7373	Имаэда 8556	Каплан Е. Г. 7520	Кодава 7714	Кузьмин Ю. В. 8907
Диалектова М. А. 8835	Инаба 9336	Каплан Л. 7419	Кодзима 9572	Кузьмина Н. 8837
Диброва А. Т. 10065	Иноуэ 8580	Капустинский А. Ф. 7165, 7471	Кодэра 8203	Кузнецкий А. С. 9786, 9787
Диланян З. К. 10348	Иноуэ 10562	Капустовская Г. В. 7767	Козлов П. М. 9813	Кузьминский И. Н. 7657
Дин Сюй-синь 8363	Исаев Б. М. 8696	Каравас Н. М. 9217, 10593	Козлова Л. Н. 8846	Куковский Е. Г. 7831
Дмитриев М. 10398	Исбаси 8373	Карасев В. В. 7705	Козмоан Ю. Д. 7558	Куколев Г. В. 7055
Дмитриев П. П. 9364	Исбаси 8491	Карасин И. И. 9230	Койдауми 7194	Кулаков И. А. 7477
Дмитриева Е. С. 10144	Исбаси 8519	Карелин Я. А. 9167	Койдзуми 7661	Кулиев А. М. 9377
Дон 7974	Исбаси 8538	Карлинская Р. С. 8061	Коикэ 8383	Куликов С. Г. 7582, 7583
Докунина А. Ф. 7984	Исидзани 8315	Карлсон К. П. 9059	Кокорин А. И. 7810	Куллер Ф. И. 8766
Долом М. А. 7395	Исидзука 8215	Карлышева К. Ф. 7227	Колесников Г. С. 8326, 8331—8333	Куни Т. И. 8787, 8788
Дорохов В. В. 7399	Исин 7974	Кармин Б. К. 9785	Колосов А. А. 7216	Кунисава 9788
Друян В. А. 7401	Исин 10282	Карнин Л. И. 7847	Колосов М. Н. 7233	Кунуги 9311
Дубровский Г. В. 7139	Исикава 8018	Касаткин А. Г. 10613, 10615	Комачу С. 9276	Курьянов С. Е. 7168
Дулов А. А. 7583	Исимори 8444, 8460	Касахара 10307	Комия 8018	Курайтис С. А. 10508
Дыньков В. Н. 8705	Исимори 8483	Касина 8393	Комова Т. П. 7100	Курода 7822
Дэн Вэй-цзюнь 8414	Исино 8757	Касима 8583	Кондакова М. С. 8030	Курсанов Д. Н. 7414, 7915
Дэхара 8603	Исихара 8596	Касьяненко С. И. 8450	Кондо 8202, 8203	Кусанов М. М. 9272
	Исмаилов М. И. 7825	Катаока 9742	Кондрашев Ю. Д. 7767	Курчич В. Н. 10396
	Итигава 9342	Като 8353	Конкин А. А. 10084	Куршнер К. 8609
	Итикава С. 8920 П, 8921 П	Като 10433, 10440	Коно 10319	
	Итимура 9280	Като Х. 10681 П	Коновалов Г. С. 7878	
	Ито 8271	Капман С. В. 9310	Коновалова Р. А. 7052	
	Ито 8530	Кейльман А. И. 7099	Кононова Л. П. 7755	
	Ито 8617	Кельцев Н. В. 9286	Коноворов П. П. 7327	
	Ито 9776	Кефели Л. М. 7603 Д	Корейман И. М. 7651, 8351	
	Ито С. 10483 П	Кибагас В. В. 7129	Кормер В. А. 7985	
	Ито Т. 10680 П	Кигос 8497	Корнеева П. В. 9355	
		Киёта 8486	Кортан В. В. 8326—8335, 8340	
		Кикнава 8408	Костин В. Н. 8095	
		Кинуту 7351	Кострома Т. В. 8097	
		Кимура 10457	Котом М. П. 10090, 10091	
		Кимура С. 9276	Котом М. М. 7984, 8336	
		Киносита 8383, 8587	Кочин Д. А. 8343	
		Кинумани 9639	Кошарский Б. Д. 10662	
		Кишиани Р. Е. 10242	Кома А. 10570 П	
		Кирина К. И. 10506	Комаги 8007	
		Кирино И. М. 7379	Красников В. И. 7865	
		Кирсанов А. В. 7901	Краснов К. С. 7489	
		Кирсанов Н. В. 9714	Краснова Г. В. 9078	
		Кирьяков К. 10688	Красовский А. А. 7621	
		Киселева Т. М. 8336	Красовицкий Б. М. 8010	
		Кисинава 8569	Красовский Н. Н. 7796, 7797	
		Кисурина Л. М. 7704	Красенинников А. Н. 9104 Д	
		Китагава 8356, 8491	Кренцель Б. А. 9285	
		Китагава 8515, 8536, 8568	Крешков А. П. 8431	
		Китагава 7575	Кривенцов В. И. 10182	
		Китахара 7974	Кривин А. Л. 7830	
		Китахара 8603	Кричмар С. И. 8903	
		Клессман В. О. 8273, 8275	Крупатини И. Л. 7490	
		Климов К. И. 9360	Крутов В. А. 7125	
		Ключерова В. И. 9076	Крылов В. Н. 7566	
		Книга А. Г. 7759, 8376	Крылов Е. И. 7755	
		Кобаяси 8315	Крыдова Н. М. 7858, 9212	
		Кобаяси 8515, 8536, 8568	Кубоути 8302	
		Кобаяси 8571, 8575	Кувшинский Е. В. 8285	

8639  
7631  
10084  
7414  
7704  
10617  
10506  
7096  
8907  
7  
C.  
7657  
7831  
055  
7477  
77  
7582,  
66  
8788  
7168  
10508  
7414,  
9272  
10396  
09  
8290  
7581,  
765  
7784,  
9341  
7710  
7679  
5  
7961  
10670  
8094  
285  
A. 7464  
7086  
9549  
1095  
I. 7885  
7198  
7604 Д  
7563  
I. 7961  
9141  
A. 7379  
10692  
674 П  
8265  
510  
9392  
0231  
54  
33  
I. 7704  
П. 8045  
O. 7958

Луномский Ю. Я. 7432  
Лупанин К. К. 9550  
Лу Юн-цзюнь 8591,  
9649  
Любер А. А. 7858,  
7862  
Лю Цзя-цзи 7076  
Лю Шу-най 10199  
Лян Хуа 10201

М

Магидсон О. Ю. 8084  
Майков В. П. 10593  
Манаров Д. В. 9308  
Манаров Е. С. 7040  
Манарова Т. П. 10092  
Макдональд Р. Д. 8761  
Макеев А. Ф. 7111  
Макеева Л. Ф. 10355  
Маминур 10276  
Максименко Я. И. 7044  
Малахов А. Е. 7829  
Малеев И. И. 8293  
Малевский В. 7454  
Малин К. М. 8771  
Малинин Ю. С. 9066  
Малиновский М. С. 8111  
Малкова О. П. 8511  
Малоземов М. С. 7647  
Малишев А. И. 7958  
Мальцев А. Ф. 9781  
Манаб 8603  
Манвелян М. 9015  
Манаш Е. К. 7590  
Мардакшвили Р. Е.  
7579  
Мардер Г. С. 10506  
Маркешев С. 7559, 7560  
Маркешев А. М. 7515  
Марно Е. Н. 9172  
Марковский Л. Я. 7767  
Мартишос И. Т. 7132  
Масамун 7974  
Масино 8425  
Маски 1. 8386  
Масудзав 9840  
Масун 8585  
Масун В. 9105 П  
Матвеев М. А. 8840  
Матвеева Н. Г. 8330,  
8340  
Матияма 10216  
Матусевич Н. З. 10722  
Мацканова М. А. 8062  
Мацубара 8167, 8168  
Мацудзани 9583  
Мацумото 8297  
Мацумото 8569  
Мацумото 9311  
Мацусита 10006  
Мацуура 8380  
Медведев С. Ф. 9998  
Медвинская Л. Ю.  
10356  
Медведев Б. М. 10461  
Медвинский Х. В. 7096  
Меерсон С. И. 8265  
Мелехина Л. С. 7111  
Мелик-Беганова Т. Е.  
9057

Мелузова Г. Б. 8649  
Мелузова Л. А. 10470  
Менделевич Ф. А. 7233  
Менкина М. М. 8909  
Мерин Г. 8760  
Мершля Р. В. 7469  
Мики 7530  
Микунинский А. С. 8790  
Мили М. 7114  
Милоевич Н. 7881  
Мимаси 8301  
Минато 8461  
Минеева О. К. 7984  
Миронов Л. А. 10727  
Миронов С. А. 10715  
Миронов С. И. 7892  
Мита 9303  
Митрови М. 9369  
Миура 9129  
Миура Т. 9804 П  
Михайлов А. В. 9081  
Михайлов Б. М. 8096,  
8097  
Михайлов Г. П. 8287  
Михайлов И. Г. 8681  
Михайлов Н. В. 8273—  
8275  
Михайлова Т. Г. 10722  
Михантьев Б. И. 7987  
Михара П. 10672  
Михеева Л. М. 7486  
Ми Хуай-син 7083  
Мицка К. 7689  
Мицуи К. 9276  
Мищенко М. Т. 7326  
Миядзав 7205  
Миядзани 8951  
Миядзу 8559  
Миямото 7661  
Миякоя 9555  
Мияти С. 9810  
Мониевский В. А  
7356, 7358  
Молдавская С. А. 10144  
Молодова К. А. 7791  
Молчанов С. И. 7589,  
7590  
Момоки 8439  
Мори 8463  
Морикава 9309  
Морисита 8721  
Морита 8167  
Морияма 8587  
Мосихин Е. П. 9361  
Мошковский Ю. Ш.  
7063  
Мудай 10219  
Мукай 7972  
Мунэки 9645  
Мураками К. 9108 П  
Мурата 8997  
Муса 8356  
Мусабенов Ю. С. 7047  
Мута 8397  
Мутай 10215  
Мута С. 9817  
Мушенин Д. В. 9310  
Мурфью А. 8760  
Мисинион Л. Л. 7216  
Мясоедов Б. Ф. 7401  
Мясоедова Т. Г. 7097

Н

Назаров И. Н. 8180  
Назарова Л. М. 9308  
Найдич И. М. 9215  
Накагава 7898  
Накагава 9645  
Накадзима 8005  
Накамуда М. 9804 П  
Наканиси 9554  
Наканиси 10155  
Накано 8046  
Накано 8388, 8389  
Накано 9742  
Накасима 8505  
Наката 9054  
Немцов М. С. 7066  
Непомняца М. Л. 10356  
Непорент В. С. 7191  
Нестерович Н. Ф. 10578  
Нетерман В. А. 7941  
Нечаева Е. А. 7854  
Нигматуллин Р. Ш. 7692  
Никиава Я. Л. 10376 П  
Ники 8387  
Никитин Н. И. 10023  
Никитин Ю. П. 7670  
Никитина А. Н. 7183  
Никитина В. К. 7508 Д  
Никифоров Н. Н. 7840  
Никифорова О. К.  
8232  
Никишин Г. И. 8100  
Никогосян Х. А. 7879  
Никогосян Х. И. 10348  
Николов Г. К. 7712  
Нифонтова С. С. 9274  
Новиков А. С. 8291  
Новоселова А. В.  
7486, 7796, 7797  
Новохатский И. П. 7842  
Ногутти 9025  
Ногутти 9309  
Нодзани 8476  
Нодзав 7974  
Номура 8000  
Нудельман З. Н. 8827  
Нургалыева М. Н.  
7563  
Обата 8539  
Оада 10687  
Овчинников Б. М.  
9283  
Огава 9345  
Огасавара Н. 10671  
Огата 7948  
Ода 8074  
Одара 8202  
Оджигв Е. П. 7396  
Озерова М. И. 7487  
Окава 8495  
Окси 8939  
Она 8500  
Окага Х. 8810  
Окада 8413  
Окита 9316  
Оку 9559  
Окуда 8596  
Окуно 8483  
Олисеич Г. П. 8839  
Олифиренко С. П. 8111

Ольденко Ю. А. 8094  
Омори 8626  
Онишук А. Е. 8232  
Оно 8432  
Органджян А. М.  
9989  
Ормонт Б. Ф. 7039,  
8793  
Осипов А. А. 7073  
Осипов О. А. 7492  
Остапенский А. Г. 10336  
Оттесен Б. В. 7414  
Оути 7391  
Оути 9775  
Оути 9783  
Ояма 9229  
Павешин Д. 7848  
Павлов С. А. 10521  
Павлова М. В. 10718  
Павлова С. А. 8334  
Павлович Д. 10029  
Павлович О. 7117  
Павлюченко М. М.  
7569, 7570  
Паликин А. П. 7480  
Паликин Н. 9013  
Памфилов А. В. 7774  
Панасенков Н. 7067  
Панков Г. 9327  
Панкова Н. И. 10258  
Панов В. В. 9272  
Панов Н. И. 9239  
Папков К. К. 9378  
Парибок В. А. 7984  
Парфилова М. Е. 8862  
Пасечник М. В. 8691  
Пейд О. М. 10464  
Пельтихин С. В. 7095  
Перельман Б. И. 10670  
Перепелкин К. Е. 10092,  
10098  
Петров А. Д. 7065, 8100,  
8101  
Петров Б. Н. 10652  
Петров В. В. 10652  
Петров В. П. 7891  
Печковская З. В. 9232  
Пирогова Н. И. 7758  
Писарьевский Л. В.  
7105  
Плаксин И. Н. 7710  
Плановский А. Н. 10613,  
10615  
Плате А. Ф. 9341  
Погосян Р. 9015  
Подгорская К. С. 8336  
Подобед Н. Д. 8401  
Подосинин Н. Н.  
7464  
Позин М. Е. 8772,  
8773  
Полосин В. С. 7077  
Полосухина Т. Я. 7111  
Полубояринов Д. Н.  
9018  
Полякова В. М. 7478  
Поманский А. Н. 7547  
Пономарев К. К. 10715  
Пономарев Ф. Г. 7039

Пономаренко В. А.  
8101  
Попель С. И. 7699  
Попова З. В. 7072  
Попова О. И. 8552 Д  
Попова Т. В. 10355  
Порай-Косиц Б. А.  
8650, 9538  
Порай-Косиц Е. А.  
8954  
Пороцкий Е. М. 9055  
Поршнева Н. В. 8566  
Поспелов В. А. 10059  
Потапов В. К. 7168  
Потапова А. А. 9144  
Пранат Б. 8767  
Прибыткова Н. А. 7583  
Прилежская Н. А. 7611  
Принцева З. В. 7985  
Простосердов Н. Н.  
10246  
Проценко К. И. 8845  
Проценко П. И. 7760  
Пучеров Н. Н. 8691  
Пучкова Н. Н. 7774  
Пур Ф. Л. 7874  
Пятавко Ю. А. 7269  
Рабинювич М. С. 7052  
Равинович С. Д. 7377  
Радия А. Н. 9081  
Раднаева Э. Э. 8532  
Разуаев Г. А. 8094  
Разумов А. И. 8104  
Раковский М. Е.  
10648  
Ранков Б. Б. 10255  
Ратнер С. Б. 8290  
Рейндер П. А. 7055  
Регель А. Р. 7340  
Редченко В. Т. 7480  
Резников М. И. 9138  
Ремеснинов И. Д.  
9235  
Решина Л. 10329  
Роде Е. Я. 7472  
Роде Т. В. 7505 Д  
Ромдественский В. П.  
9338  
Розен А. М. 10618  
Розенталь А. Л. 7581  
Розенталь К. И. 7680  
Розенштейн Л. Д. 8286  
Розов М. И. 8900  
Романова И. В. 8867  
Ромашин М. П. 8147Д  
Роскин Е. С. 8739  
Роскихи В. С. 7517  
Росаль В. У. 8101  
Росаль С. Е. 9278  
Рубенчик К. Ф. 8909  
Рубинштейн А. М. 7582,  
7583  
Руденко А. Д. 7399  
Руденко Н. П. 7408  
Рудневский Н. К. 8511  
Русанова О. Д. 7861  
Русев Д. 9333  
Рутковский М. Л. 10546  
Рухин Н. В. 10055  
Рябинин Ю. Н. 7300

П

Р

О



- Рябова Н. Д. 9364
- С**
- Саблина З. А. 9346  
Савиновский Н. 10361  
Савицкий А. Я. 8346  
Садыков И. И. 9060  
Сажин Б. И. 8287  
Сазонов Л. А. 7507 Д  
Сакан 7723  
Сакамото 8378  
Сакан 8226  
Сануран 9284  
Самарин И. Я. 10167  
Санин Л. Б. 10512  
Сарухаси 8410  
Сасани 7953  
Сасани 9554  
Сатака 7714  
Сато 8301  
Сато 8408  
Сато 8559  
Сато 10325  
Сатоми 8202  
Саюшинна Е. Н. 8431  
Свентославский В. 7453  
Светлакова М. Н. 9131  
Священно М. М. 10196  
Севастьянов С. И. 9200  
Седов 9775, 9783  
Седлецкий И. Д. 7831  
Семененко К. Н. 7796, 7797  
Семи 10155  
Сергеева А. Н. 10520  
Сергиенко С. Р. 9273  
Сердюченко Д. П. 7833  
Серова Т. А. 8010  
Сибата 9163  
Сигмацу 8491  
Силин В. П. 7346  
Си Лу-ха 7081, 7082, 7087  
Сима 7846  
Симанов Ю. П. 7796, 7797  
Симаноути 8257  
Сим До Хен 8104  
Симидзу 8271  
Симидзу 8794  
Симидзу 9555  
Симидзу 9559  
Симидзу 10429  
Симма 9639  
Симоидзана 8716  
Синагава 8385, 8390  
Синицын В. В. 9360  
Синода 8408  
Синохара 8411  
Сипра 8487  
Силар В. Т. 9273  
Сироппешев А. В. 7358  
Скрышевский А. Ф. 7377  
Слинько М. Г. 7679  
Смирнов В. Ф. 8396  
Смирнова В. И. 8793  
Смэйле А. А. 8406  
Смяловский М. 7676  
Соболева И. М. 7095  
Соболева Т. А. 8326, 8332
- Соколов Б. А. 8101  
Соколов В. 8833  
Соколов Н. И. 10096  
Соколов Н. Н. 8102  
Соловьев С. И. 7755  
Соловьев Ю. И. 7041  
Солоднеников А. И. 7072  
Соломин Н. В. 9027  
Соно 8302  
Сорокин Я. З. 10092  
Сотниченко Л. П. 10195  
Софисв И. С. 9210  
Спирин В. А. 10027  
Стабнинов В. Н. 7068, 10614  
Стангачиливи Д. 7848  
Старовойтов К. 8833  
Степанов И. И. 9226  
Степанов Ф. А. 8844  
Степухович А. Д. 7520  
Стерин Х. Е. 7958  
Стефенс Ф. М. 8761  
Страдомский В. Б. 7760  
Страхов И. П. 10512  
Страхов Н. М. 7843  
Страхова Г. В. 7563  
Стрелалова О. С. 8422 Д  
Стрельчук Н. А. 10744  
Строительева Р. Г. 7451  
Строичите Т. Д. 7131  
Струнин В. П. 7579  
Стюшин Н. Г. 10592  
Судзуки 7777  
Судзуки 8271  
Судзуки 8596  
Судзуки 8617  
Судзуки М. 9207 П  
Судзуки С. 9111 П  
Судо 8371  
Сукано 9309  
Султанов А. С. 7499  
Сумис С. 10678  
Сундарам С. В. 8767  
Сурков В. 10329  
Сухановский С. И. 9997  
Сучкова А. А. 9274  
Су Шу-инь 8466  
Сущин Р. Я. 9274  
Сысоев Л. А. 7382  
Сысоева Т. Ф. 8346  
Сойяма 7723  
Сэно 8226  
Сянь Чжэнь-го 8441
- Т**
- Табуси 8491  
Тавлинова Г. Г. 7071  
Таганцева Т. Ф. 10594  
Тайц Е. М. 9232  
Такагани 9572  
Такаги 8368  
Такаги 9309  
Такада 10687  
Такаи 9311  
Такасима 8460  
Таката 8495  
Такахара 9651  
Такахаси 8387  
Такахаси 10430
- Такахаси 10435  
Танайма 8509  
Танайма 8627  
Танэбахи 9766  
Танэда 8203  
Танэи 8512  
Танэи 10430  
Танэно 7324  
Танэтан 8353  
Танотану 8442  
Талипов Ш. Т. 7499  
Таминадо 8301  
Тамори 10687  
Тамура 8757  
Танабе 10215  
Танака 7608  
Танака 8437  
Танакаев Н. А. 8357  
Тан Гон-хань 9649  
Танигути 9651  
Таноуэ 8504  
Тан Тэн-хань 8591  
Тао Жу-линь 8510  
Тарантин Н. И. 7401  
Тарасова А. В. 7987  
Тартаковский В. А. 8095  
Тафуса 8519  
Ташходжаев А. Т. 7499  
Теренин А. Н. 7614  
Тер-Карапетиан М. А. 9989  
Тер-Карапетиан С. 9015  
Тер-Саркисян Г. С. 7183  
Тибга 7522  
Тиллаев Р. С. 8584  
Тимрот Д. Л. 7380  
Тиссен Д. С. 7496  
Титова Ю. Г. 10153  
Тихомиров М. В. 7168  
Тихомиров Ю. Л. 9238  
Тихонов А. С. 7780, 7787  
Тищенко Г. В. 7787  
Ткачев А. 10591  
Ткачук Л. Г. 7830  
Товбин Б. А. 10734  
Тогаси 8546  
Толстужина Ф. С. 8291  
Томинага 9776  
Томита 8046  
Томита М. 9049 П  
Топчиев А. В. 9274  
Торгов И. В. 8180  
Торин 8400  
Тропов А. П. 8679  
Трайнна Т. А. 8900  
Трапезникова А. А. 7737  
Трифонов Н. А. 7496  
Тромбинский В. 7453  
Трусова С. А. 9144  
Тулуб Т. П. 7393  
Турельштауб Н. М. 8566  
Турьян Я. И. 7803  
Тюдо А. 9115 П  
Тябин Н. В. 9361
- У**
- Увемура 9342  
Уланов Г. М. 10652
- Уншадзе Э. М. 8911  
Уразовский С. С. 7382  
Усегоме К. 9049 П  
Усиода Т. 8924 П  
Усманов Х. У. 8584  
Усов Ю. П. 9338  
Успенский Ф. М. 8846  
Устинская В. И. 8376  
Утида 8780  
Утида 9344  
Ушараули Э. А. 9275  
Уэда 9773  
Уэмура Д. 9115 П
- Ф**
- Файнберг Э. З. 8274  
Федосов М. В. 7875  
Федотова Л. 9214  
Феофанов Г. Н. 8681  
Фесенио Н. Г. 7876  
Фигуровский Н. А. 7099  
Филатов К. В. 7888  
Филипович В. Н. 7241  
Филиппов Т. С. 7680  
Филиппова К. В. 7401  
Финкельштейн М. З. 10059  
Фокин А. С. 10083  
Фрид Б. И. 8713  
Фролов А. Ф. 9768  
Фрум Ф. С. 7651  
Фрунзе Т. М. 8327, 8329, 8335, 8340  
Фудзиси 8005  
Фудзиси 9061  
Фудзисиси Ц. 10680 П  
Фудзисава 8005  
Фудзисани 9311  
Фудзита 8007, 8046  
Фудзита 8590, 8600  
Фукада 8295  
Фунамаути 8539  
Фукумура 10687  
Фукусима 9280  
Фукусима 10665  
Фунакубо 8569  
Фунасава 9336  
Фурхсава 9777
- Х**
- Хадсуел Ф. 8768  
Хант Г. Я. 9652 Д  
Халецкий А. М. 8092  
Хамана 8048  
Хамано 8939  
Хань Вэй-бин 8374  
Хара 9303  
Харада 7634  
Харада 10079  
Харасава 8378  
Харитонов В. В. 8366  
Хасимото 10665  
Хасэгава 9777  
Хатае 8444  
Хатчен Д. М. 8768  
Хаякава 7362  
Хаями 8537  
Хаяно 8378  
Хаяси 8018  
Хаяси 9260  
Хаяси 9554  
Хаяси С. 9049 П
- Хаясиба 8580  
Хибияи 10429  
Хираи 8046  
Хираи 9054  
Хираи 8505  
Хираи 8216  
Хираи 8568  
Хираяма 7190  
Хирое 8007  
Хисануи 9054  
Хитана К. 10681 П  
Хитаров Н. И. 7864  
Хитоса 8005  
Хияма 8603  
Ходанов Ю. В. 7113  
Ходзуми 8556  
Хомма Э. С. 7599 Д  
Хомченко Г. П. 7098  
Хомьяков К. Г. 7487  
Хонда 7391  
Хонда 8381, 8483  
Хонда Х. 10681 П  
Хори С. 9108 П  
Хорин М. 9115 П  
Хориути 10687  
Хоровиц А. 10029  
Хосино 8530  
Хосода 8432, 8440  
Хотта 8721  
Храпковский А. И. 7046  
Хромова Н. С. 10521  
Хромов-Борисов Н. В. 8061  
Хуан Вэй-пин 7078  
Ху Би 8110  
Худяков А. Н. 7683  
Худякова Т. А. 8960  
Хургина Р. А. 8475  
Ху Юнь-хуа 8466, 8474
- Ц**
- Цао Цзинь-хун 9649  
Царенко Н. В. 10589  
Цедерберг Н. В. 7380, 7495  
Цепхладзе Т. В. 10242  
Цзао Цзинь-хун 8591  
Цзя Ю-ли 8110  
Цзян Да-цзюй 8208  
Циклис Д. С. 7504 Д  
Цинора И. Л. 7517  
Цинзерлинг Е. В. 7354, 7355  
Цукерваниц И. П. 8867  
Пумото В. 8924 П  
Пумура М. 9115 П  
Пунетомо Э. 9207 П  
Путида 7948  
Путихаси 8961  
Путия 9306  
Пуцуи 8373  
Цыганкова Г. А. 7651  
Цыпини Я. З. 10659  
Цыпина О. Я. 9223  
Цюнайтис Г. К. 7129
- Ч**
- Чавчанидзе Д. Г. 9275  
Чайно В. П. 9379  
Чаленко Д. К. 10243  
Чеботарев И. Е. 10473

Челпанова Л. Ф. 7985  
Черек М. 9304  
Череп И. Л. 9072  
Черисасова Л. Н. 7939  
Черковская А. 8837  
Чернов М. Ф. 9364  
Чернов Н. В. 10501  
Черноморченко С. Г. 7296  
Чернышева Р. М. 7939  
Чжан Цзи 7045  
Чжан Цзянь-сянь 7075  
Чжан Цзянь-хао 7088  
Чжоу Вэй-яо 7045  
Чжоу Да-вэй 8469  
Чжоу Го-ин 8363  
Чжоу Дин-и 8110  
Чжэнь Юн-си 8349  
Човнык Н. Г. 7685  
Чон Хуан-си 7662  
Чонь Ду-шань 7074

### Ш

Шаган О. 10412  
Шалтыко Г. Е. 7542  
Шальников А. И. 7118  
Шамрай И. А. 7845  
Шоповаленко С. Г. 7113  
Шашинская О. М. 7990

### А

Abbey A. 9047  
Abcede J. B. 8140  
Abdelal Ahmed Farouk 10469  
Abel P. 9181  
Aboav D. 7332  
Aboulafia J. 9535  
Abraham E. P. 8220  
Abramovici B. I. 10051  
Abrams W. J. 9153  
Acheson R. M. 8121 K  
Ackerman C. D. 9302  
Acquista N. 8648  
Adams E. 9241 II  
Adams J. F. E. 10585  
Adams M. L. 8586  
Adams W. J. 8194  
Adda Y. 7298  
Adler E. 8253  
Aebi A. 8234  
Agarwal P. N. 10278  
Aggarwal J. S. 10128  
Aghoramurthy K. 8028  
Aglan M. A. 8968  
Agnello S. 7188  
Agrawal K. C. 8478  
Ahos E. O. 10346  
Aigner 10379  
Ainsworth C. 8081  
Airan J. W. 8377  
Akerlindh G. 9128  
Akiba M. 10442  
Albahary C. 10695  
Albert R. E. 10708  
Albrecht P. 9031 II  
Alekin O. 7893  
d'Alerio G. F. 9880

Шаскольская М. П. 7053  
Шафрановский И. И. 7356  
Шахпаров М. Н. 7060  
Шамкин М. А. 8551 Д  
Шварцгайд М. С. 9078  
Шевелев А. И. 9076  
Шевченко Ф. П. 8859  
Шена И. А. 7227  
Шеломов И. К. 7492  
Шемков Н. К. 10080  
Шемакин М. М. 7233  
Шестанова И. С. 10501  
Шеннова Ф. Р. 8351  
Шигорин Д. Н. 7233  
Шингарев Р. В. 9335  
Шифрин С. М. 9150  
Шиншин Н. И. 7390  
Шипловский О. А. 7643  
Шкляр Л. А. 9361  
Школьников К. Л. 7874  
Шнайдерман С. 8433  
Шнайдерман С. Я. 8365  
Шнейдер А. Д. 7314  
Шорыгина Н. В. 8029  
Шостаковский М. Ф. 7941, 8343

### Щ

Щеголева Т. А. 8096  
Щедровицкий С. С. 8635  
Щекин В. В. 7589, 7590  
Щербак Л. И. 7451  
Щербаков В. В. 8834  
Щербаков Д. И. 7890  
Щербинин В. А. 7526  
Щукина Л. А. 7233

### Э

Эгамы 8440  
Элвис Д. А. 8763  
Эмануэль Н. М. 7547  
Эми 8537  
Энглин Б. А. 9346  
Эндо 7974  
Эндо 9582, 9584  
Эндо 9766

Эпштейн В. Г. 9782, 9785  
Эршлер Б. В. 7758

### Ю

Юань Сю-шунь 8441  
Юань Чжи-хао 7084  
Юдин А. В. 10090, 10091  
Юдицкий А. И. 10450  
Южная Е. В. 7598 Д  
Югэ 10437  
Юманова Л. В. 8790  
Юнь Вань 8502  
Юрженко А. И. 8293  
Юсупова Н. К. 7499  
Юсис А. П. 7129-7132

### Я

Яблонский В. С. 10577  
Яблочкина М. Н. 7605 Д  
Ябуна М. 10672  
Яворский Н. П. 8619  
Яги 8529  
Яги Н. И. 7667, 7668  
Ягульский Л. М. 8113  
Ядзима 8390

Яковлева Е. И. 7680  
Якуб И. А. 9082  
Якубов А. М. 8584  
Яншова П. И. 7785  
Ямагути 7522  
Ямада 7757  
Ямада 9324  
Ямада 10313  
Ямада Ю. 10680 II  
Ямадзани Н. 10483 II  
Ямamoto 8302  
Ямamoto 8353  
Ямamoto 8486  
Ямamoto 8491  
Ямamoto 8698  
Ямamoto С. 10483 II  
Ямamoto Д. 9107 II  
Ямасани 8463  
Янасе 9583  
Янелев Л. Ф. 10588  
Янков Л. 9322  
Ян Цань-пинь 8474  
Ясуда 8074  
Ясуда 8393  
Ясунага С. 10677 II  
Ясуэ 7995  
Яхонтова Е. Л. 7657  
Яцмирский К. Б. 7802, 8366

# Алфавитный указатель

- Beavers E. M. 9833  
 Bebenburg W. 7920  
 Bechtler H. C. 10641  
 Beckberger L. H. 9299  
 Becker E. D. 7235  
 Becker H. C. 7728  
 Becker W. 9326  
 Becker W. B. 8852  
 Beckwith R. S. 7853  
 Bedingfield W. D. 8847  
 Beduneau H. 10203  
 Beeby R. 10310  
 Beelik A. 8243  
 Bell A. E. 9944  
 Bell F. 8016  
 Bell V. G. 10139  
 Bellak P. 10012  
 Belleau B. 8206  
 Belohlav L. 8241  
 Benas B. 9152  
 Bender M. L. 7910  
 Benesová E. 9643  
 Benfield D. A. 8977  
 Bengtsson G. 10370  
 Bennett W. 7624  
 Benoit J. 10002  
 Benson R. A. 10480  
 Benson S. W. 8272  
 Bentley K. W. 9638  
 Beran M. 8612  
 Béraud J. 8083  
 Beredjick N. 8303  
 Berg E. W. 8362  
 Berg H. 8661  
 Bergamini C. 7713  
 Bergen W. E. L. V. 10303  
 Bergère J. 8905  
 Bergstein A. 7323  
 Bernard M. 10564  
 Berndt A. W. 10022  
 Bernhard P. 10729  
 Bernhardt E. C. 9858  
 Bernsen G. 9647  
 Bernstein H. J. 7234  
 Beroza M. 8246  
 Bersohn R. 7162  
 Berson J. A. 8044  
 Bertanti G. 9932  
 Bertetti I. 8943  
 Berthier G. 7159  
 Bertorelle E. 8910  
 Bertrand M. L. 9619 II  
 Besarabić S. 8745  
 Bewley T. 9489 II  
 Beyer M. 8776  
 Bhaskara Rao K. 8522  
 Bhat J. V. 10393  
 Bhattacharyya K. C. 7968  
 Bhattacharyya S. K. 10086  
 Bick I. R. C. 8200  
 Bickford W. G. 9844  
 Biekert E. 8250, 8251  
 Bielusic A. 8660  
 Biggs A. I. 7653  
 Biglino C. 8185  
 Bilby B. A. 7359  
 Bilek E. O. 9420 II  
 Bilek J. 8611  
 Billings L. 9573  
 Billion R. 9293  
 Binder W. 10358  
 Bingham M. C. 9119 II  
 Biot A. 8659  
 Birch S. F. 9415 II  
 Birdsall H. A. 10054  
 Birtwell S. 9668 II  
 Bishop F. W. 9175  
 Bishop J. R. 8453  
 Bisio A. L. 8899  
 Bizouard M. 7658  
 Blacet F. E. 7619  
 Blachny A. 10373  
 Blaha J. 10241  
 Blaizot P. 10162  
 Blake C. L. 9417  
 Blanc D. 8700  
 Blanchette J. A. 8311  
 Blank O. 8753  
 Blatt F. J. 7328  
 Blazková A. 10733  
 Blomberg B. J. 10114 II  
 Blomquist A. T. 7975, 7976  
 Bloom H. 7665  
 Bloom M. 7348  
 Blore J. H. 9564  
 Bluestone H. 8875 II  
 Blumenstein R. R. 9955  
 Blumer F. 8050  
 Bobalek E. G. 9957  
 Bockasten G. 7135  
 Bockendahl H. 10691  
 Bockhammer H. 8547  
 Bockstahler T. E. 9833  
 Bode C. G. 10254  
 Bodin J. I. 9644  
 Bodin V. 9028  
 Boedecker F. 9706 II  
 Boehringer A. 9683 II  
 Boehringer E. 9683 II  
 Boers A. L. 7138  
 Boggas A. D. 8141  
 Bogucki A. 7112  
 Bohren H. 10471  
 Boissier J. R. 7937  
 Bojars N. 8151 II  
 Bollinger J. 9965 II  
 Bolstad L. 9930  
 Bond V. V. 10487 II  
 Bondy H. F. 9242 II  
 Bonilla C. F. 10612  
 Bonino G. B. 7209  
 Bonnell J. M. 8134 II  
 Bonner M. D. 10384, 10385  
 Bönnhoff H. 10649  
 Bono D. 7459  
 Bontemps S. 9126  
 Boord C. E. 7960  
 Bope F. W. 8212  
 Borchert O. 8367  
 Borg E. L. 9778  
 Bürger K. 10327  
 Borgerson B. T. 9299  
 Borie B. S. 7251  
 Bornong B. 7808  
 Borowik J. 10441  
 Borsiczky H. V. 8791  
 Böss J. 9754  
 Bostock W. 10579  
 Botwright W. E. 8858  
 Bourdon J. 8119 K  
 Bowen H. J. 7412  
 Boyce E. C. 8748  
 Brachetti E. B. 9218  
 Brack K. 8170  
 Bradbury H. 8087  
 Bradley L. 9185  
 Brady G. W. 7337  
 Bragstad R. E. 9185  
 Braibanti A. 7257  
 Braine R. 7932  
 Brame J. S. S. 9233  
 Brandenberger H. 7919  
 Brandenberger H. 8319  
 Bras G. H. P. 10605  
 Brattain W. H. 7315, 7333  
 Brattsten I. 7720  
 Braun E. 9472 II  
 Braun F. 9596  
 Brecht W. 10064  
 Bretton C. 8178  
 Bretschneider H. 8042  
 Brettler R. 7994  
 Breuer R. 10228  
 Brewer L. 7762  
 Brice C. 8158  
 Bridges D. W. 7561  
 Brinkmann K. 9441  
 Brinton R. K. 7613, 7630  
 Brisl C. 7482  
 Britton S. C. 9430 II  
 Brochon R. 8520  
 Brodersen K. 9539 II  
 Bronicz H. 9558  
 Brook P. R. 8050  
 Brooks F. R. 8567  
 Brooks L. A. 9784  
 Brot C. 7641  
 Brown B. R. 8055  
 Brown C. 7612  
 Brown C. L. 10017  
 Brown D. J. 8059  
 Brown F. E. 8436  
 Brown G. M. 7838  
 Brown H. C. 7541  
 Brown J. F. 8735  
 Brown R. D. 7154  
 Brown T. L. 7211  
 Browning J. A. 7556  
 Broyles A. A. 7133  
 Bruce F. C. 9779  
 Brückner K. 8218, 8219  
 Bruin P. 9929  
 Brun J. 10267 II  
 Brunken J. 8054  
 Brunnschweiler E. 9600  
 Brusset H. 7458  
 Bryan J. T. 9697 II  
 Bryant F. J. 7416  
 Bryde O. 10028  
 Bucci P. 10452  
 Buchanan A. S. 7672  
 Buchholz W. 7622  
 Büchi G. 7993  
 Buck T. M. 7333, 8933 II  
 Buckwalter F. H. 9707 II  
 Buděšinský B. 8615  
 Budó A. 7151  
 Budziszewski A. 8747  
 Bueren H. 9474 II  
 Bumgardner R. J. 8824  
 Bumm C. B. 7915  
 Büniger J. 10548  
 Buntin G. A. 8878 II  
 Burdick E. M. 10484 II  
 Burdick M. D. 9020  
 Burgdorf K. 9519 II  
 Burger A. M. 9739  
 Burgers W. G. 7246  
 Buri A. F. 9373  
 Buriánek M. 8991  
 Burjorjee H. 9405 II  
 Burke R. L. 8073  
 Burke W. J. 8317  
 Burkhardt W. 10093  
 Burmeister R. 10202  
 Burnet G. 10138  
 Burnett B. B. 10290  
 Burns R. H. 8929 II  
 Burrell E. 7627  
 Burris W. A. 8749  
 Burt S. L. 9941 II  
 Burton H. 10341  
 Burton M. 7616  
 Burwell R. L. 7648  
 Busche E. A. 10482 II  
 Buschkiel H. 10327  
 Buser K. 9953  
 Businger J. A. 10625  
 Butenandt A. 8250, 8251  
 Butler C. K. 8796  
 Butler J. M. 9433 II  
 Butler K. H. 8811 II, 8812 II  
 Butler R. M. 9370  
 Büttgens W. 8823 II  
 Byers A. R. 9099

## C

- Cabejszek I. 9124  
 Cada O. 9837  
 Cahn L. 8643  
 Caillère S. 7839  
 Cala J. A. 8307  
 Calbick C. J. 10054  
 Caldwell R. G. 7903  
 Calero R. 8163  
 Calhoun G. M. 7648  
 Calhoun T. B. 10009  
 Caliezi A. 8170  
 Calkins R. C. 8506  
 Callaway J. 7288  
 Callis C. F. 8521  
 Calvert J. G. 7615  
 Cambi L. 8910  
 Cambron A. 7586  
 Campbell C. 8704  
 Campbell D. N. 8362  
 Campbell J. A. 8195  
 Campbell O. F. 9429 II  
 Cannon H. L. 7844  
 Canova A. 8072  
 Cant E. M. 7284  
 Cantow H. J. 8263  
 Capitán García F. 8516  
 Caporale G. 9758  
 Carlene P. W. 9556  
 Carlson C. J. 10443  
 Caroti G. 7711  
 Carpenter J. K. 9302  
 Carrelli A. 7361  
 Carrick L. L. 9950  
 Carrinci S. D. 10341  
 Carroll B. H. 9721 II  
 Carson J. F. 8159  
 Carstens E. 9516 II  
 Carter C. 7152  
 Carter G. F. 8923 II  
 Carver J. H. 10448  
 Casalis J. 10293  
 Casarini B. 8072  
 Cason J. 7947  
 Castro Ramos A. 10132  
 Caswell E. 9562  
 Cathcart J. V. 10553  
 Catheron A. R. 10660  
 Catterall J. A. 7502 K  
 Caujolle F. 7980  
 Cauley S. P. 9404 II  
 Cava M. P. 8019  
 Cavalca L. 7257  
 Ceaglske N. H. 10657  
 Cecconi S. 7727  
 Cederquist K. N. 10068 II  
 Cerf M. 7980  
 Cernatescu R. 7693  
 Cetlin B. B. 7349  
 Cevolani F. 8562, 8563  
 Chadderdon W. H. 10386  
 Chakravorty S. L. 9213  
 Chalupský J. 10078  
 Chalvet O. 7513  
 Champetier G. 8342  
 Chanley J. D. 7786  
 Chapman D. 7204  
 Charlett S. M. 10063  
 Charrière J. 9095  
 Charrin V. 8755  
 Chartagnat J. 9085  
 Charvat V. 9237  
 Chatt J. 7161  
 Chatterjea J. N. 8027  
 Chatterjee A. K. 8049  
 Chatterjee D. N. 7981  
 Chaudhuri N. K. 8181  
 Chauvin R. 8884 II  
 Chaux R. 9211  
 Chenicek J. A. 9530 II  
 Cherkin A. 8604  
 Chester A. E. 8926 II  
 Chiba T. 7220  
 Chiccarelli F. S. 8628  
 Chierici L. 7186  
 Childs W. H. 10499 II  
 Chilton J. 8198  
 Chittwood H. C. 9534 II  
 Chochlov K. M. 10004  
 Chomiakow A. 10746  
 Choppin G. R. 7402  
 Chowdry P. S. 10514  
 Chowdhury K. C. R. 10573  
 Chrétien A. 7479  
 Christ C. L. 7726  
 Christensen B. E. 8070  
 Christenson C. W. 9158  
 Christie A. A. 7884  
 Christie S. M. H. 8217  
 Chromček R. 8741  
 Chu Y. 7975  
 Chuchani G. 7982  
 Chupka W. A. 7167  
 Claesson S. 8684  
 Clark A. P. 9096



# Асторский указатель

Clark C. C. 8883 II	Cromwell N. H. 7952	Delaplaine J. W. 10575	Drautz W. G. 9548 II	Elliott J. 9704 II
Clark C. H. W. 8989 II	Crouch W. W. 9878 II	De La Vergne L. R. 8667	9986	Elliott R. J. 7291
Clark E. R. 8183	Crow W. D. 8200	Delboulle L. 7201	Dreyfus B. 7222	Elmore H. L. 9121
Clark H. A. 9518 II	Crowley H. L. 9042 II	Delépine M. 7798	Dreyfus P. O. 9733 II	Elsharif I. M. 8525
Clark R. O. 9371	Crowther A. F. 9668 II	Delfs D. 10528 II	Drisc N. 10112 II	Elverum G. W. 7488
Clark T. J. 8725	Cruse K. 8913	De Lorenzi T. 8570	Drynda F. 10693	Emblík E. 10606
Clark R. C. 8531	Cuddington K. S. 9392 II	Delsoi R. 9293	Duchesne J. 7219	Emerson W. S. 9907 II
Clarke W. G. 9548 II	Cuillé J. 8884 II	Dench W. A. 7574	Duckworth W. H. 8944	Emmert B. 9679 II
Clasen H. 9496 II	Cuming M. A. 7043	Dengel F. 9487 II	Duclaux J. 7731	Eng S. 8254
Clayton J. O. 9439 II	Cunningham A. R. 9340	Denison C. H. 9431 II	Duff G. M. S. 7447	Englander M. 8758
Cleereman K. J. 9821	Curd F. H. S. 9668 II	Denney D. B. 7904	Duke F. R. 7808	Englert-Chwoles A. 7438
Clegg J. M. 8146 II	Currie C. C. 10524 II	Dennison R. W. 10095	Duke J. 9770	Englis D. T. 10290
Clegg R. E. 8725	Curry N. A. 7285	Denton W. I. 9486 II	Dummel R. J. 8043	English J. 7945
Clegg W. 10447	Cusham R. L. 7882	De Paolis P. 10343	Duncanson L. A. 7161	Eppler W. 9031 II
Cleverdon D. 8268	Cusick G. E. 10089	Depireux J. 7219	Dunlap W. C. 10537 II	Eppstein S. H. 8195
Clezy P. S. 8200	Cuta J. 10733	Dequeker R. 8608	Dunlop A. K. 7461	Erbel A. 8877 II, 8879 II
Cloke B. 8009	Cutting C. L. 10427	Derfer J. M. 7960	Dungler J. 9588	Erd R. C. 7253
Clopton J. R. 10151	Cygan R. 10586	Derge G. 7682	Dunn C. L. 10259 II	Erdelen H. 9016
Clusius K. 7921	Cymerman-Craig J. 8064	Dermelj M. 8557	Dunn M. S. 8604	Erdey L. 8534
Coates D. R. 7882	Czerwifiska I. 9125	Desai R. D. 9536	Dunn W. E. 10612	Erdmenger R. 10584
Cobb E. B. 9159	Czuba W. 9626	Desbaumes P. 10249, 10738	Dušínský G. 8601	Ergle D. R. 8842
Coburn H. G. 8503		Deschanvres A. 7479	Dutcher J. D. 8618	Ernst J. L. 9802 II
Coekebergs R. 7584		Deshmukh G. S. 7806	Dutil J. W. 7420	Esch A. 10206 II
Coffey F. 10401		Deshusses J. 10249, 10738	Dutt D. K. 10573	Eschmann H. 8520
Coffman P. A. 9196		Dessy R. E. 8091	Dutt S. 9740	Esdorn H. 10595
Cohen W. C. 10061		Deul M. 9053	Dutta D. P. 8465	Eskelund G. R. 8436
Cohn C. 7731		Dewhurst H. A. 7616, 7626	Duval C. A. 9312	Esselen W. B. 10413
Coleman B. D. 8282		Dey B. B. 8710	Dyer W. J. 10439	Estok G. K. 8737
Coleman L. E. 9772		Dhumwad R. K. 8477	Dyr J. 10223	Estrada R. 10634
Coles B. R. 7321		Diamond H. 7403	Dziunikowski K. 9227	Etherington L. D. 10620
Collin R. L. 7247		Diamond J. 8154 II	Dzung L. S. 7501	Ettlinger M. G. 8238
Collins J. W. 8138 II		Dice H. K. 9461 II		Evans C. E. 9405 II
Cone W. E. 9219		Dickinson R. W. 8734		Evans H. T. 7253
Connolly T. J. 10061		Dickinson W. 7449		Evans L. P. 9319
Cook G. B. 8468		Dickson R. M. 10368		Evans R. M. 9682
Cook M. A. 7372		Diefenbach A. 10131		Everett D. H. 7650
Cook M. K. 9636		Dierichs A. 9171		
Cooke G. M. 9370		Dierichs H. 9472 II		
Cookson R. C. 8207		Dierkes G. 9571		
Coombs M. M. 9675 II		Dietrich W. 9446 II		
Coombs M. M. 9675 II		Dietz K. 9110 II		
Coomes T. J. 9737		Dietzel A. 8959		
Cope A. C. 7977		Dillard C. R. 7089		
Copeman L. G. 10073 II		Dimbát M. 7715		
Goppoc W. J. 9437 II		Dinbergs K. 7963		
Corbett W. M. 8161		Dinsdale J. M. 8887 II		
Cordier P. 8003		Distillers Co. 9489		
Coret G. 9222		Dix R. 9774		
Corey E. J. 8177		Dixon D. 9011		
Corman W. R. 7630		Dixon J. K. 9488 II		
Cornand P. 8482		Dobrowsky A. 10624		
Corra F. 10431		Dobryzki J. 10287		
Corte H. 10039		Dochleemann E. 9483		
Costa H. 8973		Doerffel K. 7817		
Cotten E. W. 9878 II		Dolmetsch H. 10024		
Couillaud E. 9085		Dolovčak B. 9563		
Coulter A. W. 9142		Domscheit E. 9089		
Coulter S. T. 10339		Donzelli P. 9136		
Courtois J. E. 8164		Dornauf J. 8801 II		
Coveney R. D. 9738		Dorsey J. S. 10568		
Cowles E. J. 7979		Doubleday G. 10118 II		
Cox E. G. 7280		Doucet Y. 7658		
Cox R. H. 8145 II		Dougherty E. L. 7506 II		
Crabowski K. 8066		Douglas B. E. 7794		
Cramer C. O. 10351		Doull N. J. 7665		
Craven R. L. 8133		Douzin C. 8454		
Craven W. E. 8317		Dragsdorf R. D. 7744		
Creac'h P. 10143		Drake L. R. 8877 II, 8879 II		
Crespi V. 8562, 8563		Dranen J. 7450		
Crestfield A. M. 8412				
Criegee R. 7944				
Cromartie T. 8251				

# Авторский указатель

- Fernandez de Castro y Frankel A. J. 9747  
 Alonso J. M. 9140 Frankenburg W. G.  
 Fernelius W. C. 7794 10496 II  
 Ferrara B. 10343 Frankford W. 10510  
 Ferrato C. 8185 Franson D. K. 7612  
 Ferretti A. 8021 Franz H. 9416 II  
 Ferstenberg C. 10612 Franzke C. 10146  
 Feuge R. O. 10158 Fraser F. M. 7445  
 Fichter F. P. 8034 Frazier D. 9352  
 Field L. 8093 Fredenhagen H. 9900 II  
 Fields P. R. 7403 Frederic K. 10405  
 Fieser L. T. 8187 Frederick J. E. 9731 II  
 Filho H. H. 9922 Fredericks E. M. 8567  
 Filler A. S. 7372 Frederiksen E. K. 9695 II  
 Fimlinger J. 9741 Fredga A. 7996  
 Finch G. I. 9625 Fredriksson K. 7869  
 Finestone A. B. 8148 II Freeman A. F. 10136  
 Pink H. 10236 Freeman F. M. 8620  
 Finkelsteinaité M. 8493 Freeman J. W. 10552  
 Firich J. 8744 Freitag 9926  
 Fischer E. 10441 Fréjacques C. 9630  
 Fischer E. O. 7264—  
 7266 Freni M. 7790  
 Fischer H. 10633 Frennet A. 7584  
 Fischer K. 9480 II Fréon P. 7938  
 Fischer O. 9985 II Freundlich W. 7479  
 Fischer W. K. 9915 II Freure B. T. 9534 II  
 Fiser K. 10733 Fried S. 7403  
 Fisher C. H. 9549 Fried W. 7446  
 Fisher J. W. 10108 II Friedel G. 10489  
 Fisher S. 8508 Friedel R. A. 8624  
 Pitton S. L. 8305 Friederich H. 9526 II  
 Fitzgerald D. 7565 Friederich W. 9531 II  
 Fitzgerald E. B. 9952 Friedman B. S. 9307  
 Fitzpatrick J. T. 9534 II Friedrichsen W. 9696 II  
 Flamm P. F. 10081 Fritz R. J. 10620  
 Fleischanderl J. 10320 Fritzsche H. 9466 II  
 Flemmert G. L. 8815 Fross A. 9422 II  
 Flesch W. 9245 II Frost G. B. 7562  
 Fletcher H. B. 9268 Fruchter M. 8906  
 Fletcher K. A. 9834 Fry D. J. 9545 II  
 Flint D. 9349 Fuchs G. H. 10525 II  
 Florin A. E. 7765 Fuchtenbusch F. 7781  
 Foldiák G. 10622 Fueki K. 7149  
 Folkins H. O. 9385 II Fuener W. 9503 II  
 Follmann G. 7049 Fujita H. 7636  
 Folt V. 9875 II Fujiwara H. 7338  
 Fontana P. 8072 Fulga F. 10463  
 Fontana P. 8865 Fumi F. G. 7150  
 Forbes E. J. 8197 Furia A. 10133  
 Ford P. M. 9581 Furman N. H. 8526  
 Ford L. H. 9933 Furman T. de S. 9148  
 Ford R. W. 7562 Furuya S. 8279  
 Formo J. 9930 Fuschillo N. 7224  
 Fornelli D. 9592 Füsser H. 10237, 10238,  
 Forrest J. W. 8656 10292  
 Forsyth G. E. 9833 Futschik J. 10337  
 Fortleff R. 8550 Fynn P. J. 9597  
 Fortney D. F. 8813 II  
 Foster A. L. 9301  
 Foster J. F. 8266  
 Foulds R. P. 9885 II  
 Fowler G. W. 9534 II  
 Fox C. P. 9359  
 Fox D. 7181  
 Fox H. M. 9430 II  
 Fraga G. 9228  
 Francis A. W. 7491  
 Francis K. E. 7764  
 Franck H. G. 9220  
 Francombe M. H. 7263  
 Franke W. 9474 II
- Frankel A. J. 9747  
 Frankenburg W. G.  
 10496 II  
 Frankford W. 10510  
 Franson D. K. 7612  
 Franz H. 9416 II  
 Franzke C. 10146  
 Fraser F. M. 7445  
 Frazier D. 9352  
 Fredenhagen H. 9900 II  
 Frederic K. 10405  
 Frederick J. E. 9731 II  
 Fredericks E. M. 8567  
 Frederiksen E. K. 9695 II  
 Fredga A. 7996  
 Fredriksson K. 7869  
 Freeman A. F. 10136  
 Freeman F. M. 8620  
 Freeman J. W. 10552  
 Freitag 9926  
 Fréjacques C. 9630  
 Freni M. 7790  
 Frennet A. 7584  
 Fréon P. 7938  
 Freundlich W. 7479  
 Freure B. T. 9534 II  
 Fried S. 7403  
 Fried W. 7446  
 Friedel G. 10489  
 Friedel R. A. 8624  
 Friederich H. 9526 II  
 Friederich W. 9531 II  
 Friedman B. S. 9307  
 Friedrichsen W. 9696 II  
 Fritz R. J. 10620  
 Fritzsche H. 9466 II  
 Fross A. 9422 II  
 Frost G. B. 7562  
 Fruchter M. 8906  
 Fry D. J. 9545 II  
 Fuchs G. H. 10525 II  
 Fuchtenbusch F. 7781  
 Fueki K. 7149  
 Fuener W. 9503 II  
 Fujita H. 7636  
 Fujiwara H. 7338  
 Fulga F. 10463  
 Fumi F. G. 7150  
 Furia A. 10133  
 Furman N. H. 8526  
 Furman T. de S. 9148  
 Furuya S. 8279  
 Fuschillo N. 7224  
 Füsser H. 10237, 10238,  
 10292  
 Futschik J. 10337  
 Fynn P. J. 9597
- G  
 Gadre H. T. 8851  
 Gadsdon W. 9109 II  
 Gaffee D. I. 7384  
 Gage D. G. 8633  
 Gaillard J. R. 9170  
 Gair R. 8848  
 Galtonde P. Y. 8377  
 Galetti R. 9830  
 Gallet J. 9971 II  
 Gally S. K. 10568  
 Galster H. 8156 II  
 Galt J. K. 7349
- Galy P. 10723, 10724  
 Gamba A. 7425  
 Ganapati S. V. 7873  
 Ganchberg A. 9616  
 Ganguly N. C. 8465  
 Gantz E. S. C. 8581  
 Garabrant A. R. 9387 II  
 Garcia-Riquelme O.  
 7136  
 Garcia Ruiz R. 8516  
 Gard J. A. 8671  
 Gardner T. S. 8056  
 Garmaise D. L. 8078  
 Garrels R. M. 7726  
 Garrett C. G. B. 7315  
 Garrigues C. 7656  
 Garrison W. M. 7624  
 Gartaganis P. A. 7770  
 Garton F. W. J. 8645  
 Gaspar B. 9733 II  
 Gast R. 8831  
 Gatineau L. 7240  
 Gaube E. 9823  
 Gaunt J. 7210  
 Gauster W. F. 7697  
 Gauvin W. H. 10033  
 Gaver K. M. 9902 II  
 Gay R. 8192  
 Gazo M. 10328  
 Gazzl V. 8402  
 Geisler K. W. 10587  
 Geist D. 7318  
 Gela T. 7805  
 Gelblum E. 8244  
 Geldhof M. L. 8482  
 Gell A. 8972  
 Gellert H. G. 9500  
 Gentilini P. 10623  
 Gentle A. H. 9618 A  
 Genzel L. 8642  
 George K. J. 7527  
 Georgian C. C. 10643 II  
 Gerding H. 7212, 7238  
 Gerhardt F. 10314  
 Gerhold M. 9337  
 German W. L. 8998  
 Gerold V. 7743  
 Gerolt V. 9174  
 Gerstner W. 8227  
 Geske D. H. 7775  
 Ghiorso A. 7402, 7403  
 Ghosh S. 7545  
 Ghosh S. P. 7789  
 Glier J. 8253  
 Gilbert R. S. 7406  
 Giles D. K. 10424  
 Gilman H. 8076  
 Gil Montero J. 9745  
 Ging N. S. 8517  
 Ginsberg H. 8931 II  
 Ginter E. 10328  
 Gipson E. I. 8631  
 Girelli A. 9257  
 Giri K. V. 8724  
 Given P. H. 7588  
 Gladstone M. T. 9831  
 Glasser H. 10606  
 Glassett J. W. 9718 II  
 Glazier E. M. 9424 II  
 Glenn W. E. 10372  
 Glinka N. 7109  
 Glocker R. 7397
- Gloyna E. F. 9164  
 Gnade K. H. 10184 II  
 Goates J. R. 8540  
 Göbel W. 8065  
 Godding R. G. 8945  
 Godel A. 10602  
 Godt H. C. 8153 II  
 Goebel C. 9475 II  
 Goehring M. 7761, 8108  
 Goering H. G. 9387 II  
 Göke G. 8473  
 Golabek S. 10550  
 Goldberg A. A. 9512 II  
 Goldberg N. N. 8041  
 Goldblith S. A. 8702,  
 10273  
 Goldhammer P. 7120  
 Goldstein J. M. 7456  
 Goldsztaub S. 8665  
 Goldwater L. J. 10690  
 Goliath M. 8321  
 Gollmar H. A. 8802 II  
 Gültner W. 9509 II  
 Gómez Herrera C. 10178  
 Gompper R. 8057  
 Gonzales G. 9975 II  
 Gonzalez A. G. 8163,  
 8178  
 Good M. L. 7500  
 Gooding C. M. 10456  
 Goossens M. 9552  
 Gopala Rao G. 8489,  
 8522  
 Gordet A. 10557  
 Gordon A. S. 7518  
 Gordon S. 8704  
 Goreau T. N. 9712 II  
 Gorka H. 9252  
 Gorter C. J. 7225  
 Gosselain P. A. 7584  
 Gossot J. 9859 K  
 Gosting L. J. 7636  
 Gotaas H. B. 9156  
 Gotlib A. 9869 II  
 Gottardi V. 7484  
 Gottschall W. 9476 II  
 Goument V. O. 10756  
 Gouza J. J. 9833  
 Govindachari T. R. 8201  
 Gower C. H. 9942  
 Graf R. 9495 II  
 Graff H. 7783  
 Graham E. 10458  
 Grams E. 9823  
 Grandel F. 9685 II  
 Gränicher H. 7332  
 Grant D. W. 7716  
 Grassie N. 8296  
 Grassmann P. 10611  
 Graves J. H. 10565  
 Grayson J. R. 9405 II  
 Green A. D. 9961 II  
 Green G. H. 10507  
 Green J. 10261 II  
 Green L. R. G. 7443  
 Green R. 8306  
 Greenbaum M. A. 7904  
 Greenburg L. 10730  
 Greene F. D. 7905  
 Green-Kelly R. 7276  
 Greenlee K. W. 7960  
 Greenspan M. 7388
- Gregor M. 8948  
 Gregsten M. J. 10745  
 Gréguss P. 7632  
 Greiling W. 8756  
 Gresham T. L. 7971  
 Gresney F. C. 9119  
 Grewe R. 7969  
 Grichl W. 9509 II  
 Griesser R. H. 9568  
 Griffin J. C. M. 10129  
 Griffith E. J. 8523  
 Grinberg B. 8697  
 Grindrod J. 9292, 9295  
 Griswoold R. L. 8438  
 Groll M. 9679 II  
 Gromski L. 9193  
 Groombridge W. H.  
 9468 II  
 Gros A. 10158  
 Grossmangin J. 9851  
 Gross B. 8280  
 Gross B. 10612  
 Grosse A. V. 7548  
 Grossetti E. 7361  
 Grossman A. 9236  
 Grothaus J. 9118 II  
 Gruber A. R. 10600  
 Gruen D. M. 7342  
 Grundel F. 9828  
 Grundmann C. 8077  
 Gruntova Z. 8601  
 Grunze H. 7771  
 Grütter W. F. 7597 II  
 Grýder J. W. 7655  
 Guareschi P. 8777  
 Gubata E. 9003  
 Guérther E. 9736  
 Guérther F. O. 9831  
 Guérin D. L. 7202  
 Guiffroy F. 10332  
 Guille C. T. 8848  
 Guillissen C. J. 9616 II  
 Guinot H. M. 9905 II  
 Guise A. B. 10753 II  
 Gulati I. B. 10086  
 Güllertiana A. 9204  
 Gullotti A. 9136  
 Guman W. J. 7371  
 Gunn S. R. 7443  
 Günther H. 8925 II  
 Gupta J. N. 7789  
 Gupta S. L. 7529, 8355  
 Gurji D. V. 7830  
 Gustavson M. R. 7519  
 Gustin S. T. 7783  
 Guthknecht H. J. 8364  
 Gutowski F. A. 7386  
 Guy R. 8962  
 Gwilt J. R. 8001  
 György P. 10475 II

Алфавитный указатель

- Hagerman F. 7841  
Hainsworth B. D. 10660  
Hakes L. V. G. 8928 II  
Hala E. 7446  
Haldy N. L. 8944  
Haley T. J. 8734  
Hall A. J. 9602 K  
Hall E. J. 9147  
Hall H. K. 7911, 7912  
Hall J. R. 7695  
Hall L. 9504 II  
Hall W. P. 9581  
Halls E. E. 9936  
Halsall T. G. 8176  
Ham G. E. 10103 II  
Hamed M. G. 10399  
Hamilton J. M. 8864  
Hamilton R. 7854  
Hamilton R. J. 8730  
Hammond B. R. 7638  
Hammond G. S. 7965  
Hancock H. M. 9368  
Haney S. C. 9400 II  
Hannay R. S. E. 9608 II  
Hansen G. 8655  
Happe W. 10176  
Haranath P. B. V. 7175, 7176  
Harders-Steinhäuser M. 10026, 10036  
Hardy C. J. 8375  
Hare W. A. 10105 II  
Hares G. B. 7794  
Haresnape J. N. 9392 II  
Harkin W. 10312  
Harkort H. 8982  
Harland H. A. 0339  
Harlow G. A. 8312  
Harmon L. G. 10314, 10385  
Harper Q. 10537 I  
Harris E. J. 8701  
Harris K. L. 10289  
Harris L. S. 8224  
Harris W. W. 9589  
Harrison E. E. 8364  
Harrison F. W. 7261  
Harrison H. C. 8294  
Harrison S. A. 9529 II  
Harrison R. J. 8064  
Hart J. 7664  
Hart K. R. 7462  
Harten H. U. 7319  
Hartmans R. 7436  
Harvey B. G. 7402  
Harwood F. C. 10177  
Hassner A. 7952  
Hastings S. H. 8621  
Hasseldine R. F. 8116  
Hatcher D. B. 9497 II  
Hatcher R. D. 8644  
Hatchett J. L. 7883  
Hathout W. 8003  
Häuber H. 9467 II  
Hauptman E. 8958  
Hauptman H. 1926  
Haue C. D. 7215  
Hansen J. 10650  
Hauser C. R. 8117  
Häussermann H. 8616  
Have R. 9962 II  
Havlicek Z. 10389  
Hawliczek F. 8722  
Haworth J. P. 9340  
Hayashi K. 9414 II  
Hayes P. N. 8196  
Hayes F. W. 10222  
Hazel J. F. 8593  
Hazzard B. J. 10192 II  
Heacock J. F. 8634  
Hearle J. W. S. 10089  
Heaton W. M. 10016  
Hechelhammer W. 9836  
Hechler G. 10069 II  
Hecht F. 8462  
Hedberg H. F. 10047  
Hedman E. A. 8060  
Heilmeyer F. 10236  
Heimsch R. A. 9007 II  
Hein R. E. 8725  
Heines V. 8445  
Heinisch K. F. 9761  
Heintzeler M. 9457 II  
Heiskell R. H. 9634 II  
Helg R. 8170  
Hellman N. N. 10160  
Hellmann H. 7918  
Hellner E. 7267  
Hellund E. J. 7365  
Heltzen A. M. 7818  
Heltzen W. C. L. 10736  
Hemminger C. 9425 II  
Henbest H. B. 8214  
Hendee G. 9179  
Henderson D. R. 8204  
Henderson J. 7718  
Henderson W. L. 9152  
Hendricks R. 8819 II  
Hendry J. A. 9668 II  
Hendry N. 10261 II  
Henglein A. 8310  
Henin S. 7839  
Henry J. 7292  
Henry M. C. 8593  
Henry-Basch E. 7938  
Hertrich W. 9520 II  
Herbst R. M. 8073  
Herbststein T. H. 7251  
Herenguel J. F. G. 9969  
Heritsch H. 7270  
Herman A. 10220  
Hermann E. C. 9525, 9659 II  
Herning F. 10574  
Herr F. 8114  
Herrbach P. 10112 II  
Herrick E. C. 9863 II  
Herrmann W. 9463  
Herron J. T. 7169  
Hertog W. 7189  
Hertrich J. 10635 II  
Hess E. H. 8124 II  
Hess E. R. 8576  
Hess H. J. 8219  
Hettler A. 8457  
Heymes R. 8222  
Heyns K. 7920  
Heywood D. L. 7945  
Hicks H. G. 7406  
Hickson J. L. 10197  
Hietaranta M. 10378  
Higgins G. H. 7403  
Higuchi J. 7149  
Higuchi T. 8211  
Hilfer H. 9751, 9755  
Hilfman L. 10161  
Hill D. L. 8631  
Hill E. F. 9458 II  
Hill G. D. 9747 II  
Hillmer K. H. 9767  
Hillyer J. C. 9524 II  
Himmler W. 9462 II  
Hinkel E. T. 9703 II  
Hirashima Masaki 7571  
Hird D. 10745  
Hirohata R. 8231  
Hirota K. 7170  
Hitchings G. H. 9669 II  
Hixon R. R. 10425  
Hlavka J. J. 8230  
Hobbs L. C. W. 8664  
Hodder I. G. 9958  
Hodinář Z. 8188  
Hoerger F. D. 8150  
Hoerr C. W. 9471 II  
Hoertel P. W. 8795  
Hoeven L. W. A. 10481 II  
Hoffer H. 10349  
Hoffman T. P. (III) 8139 II  
Hoffmann A. 7316  
Hoffmann A. K. 7904  
Hoffmann J. S. 9844  
Hoffmann U. 10233  
Hofmann G. 9760  
Hofmann W. 8799, 10748  
Hofmeister B. 9251  
Hoge A. W. 9305  
Hogg J. A. 9690 II  
Hogrebe K. 9070  
Hoke R. 10590  
Holden A. N. 7344  
Holdsworth J. F. 8727  
Hollaender H. 10060  
Hollenbeck C. M. 10416  
Holley C. E. 7444  
Hollingsworth C. A. 8091, 8807 II  
Holmberg C. V. 8607, 10018  
Holmes A. W. 8229 II  
Holmes P. M. 8887 II  
Holston J. 10444, 10445  
Holtmann W. 9250 II  
Hollz A. 9679 II  
Holzmann E. G. 10658  
Homayr J. 9017  
Honda M. 8279  
Honerkamp F. 10755 II  
Hooker D. T. 8419 II  
Hooton D. J. 7429, 7430  
Hoover M. W. 10317  
Hopkins G. R. 8347  
Höpner T. 10037  
Hoppe J. O. 8009  
Horak F. 9648  
Horáková E. 10582  
Horeau A. 8192, 8193  
Horiguchi O. 7645  
Horiguchi Y. 8789  
Horikx M. M. 8304  
Horlitz G. 7411  
Horn O. 9255  
Horne D. 9242 II  
Horner L. 8011, 9513 II  
Hornsey H. C. 10414  
Hornyak F. M. 7959  
Horsley G. S. 7372  
Horton A. D. 8451  
Häschele G. 8338  
Hosemann R. 7743  
Hosking Z. D. 10364  
Hoskisson W. A. 10387  
Hottel H. C. 7555  
Hougen J. O. 10664  
Houlbrooke A. 10331  
Houtgraaf H. 7212, 7238  
Howard E. 10044  
Howard G. A. 8719  
Howe B. K. 9489 II  
Hoves J. G. B. 8183  
Howland L. H. 9778  
Hoyle V. A. 8115  
Huang H. T. 7544  
Huang Tzu-ching 7646  
Hübennett F. 9513 II  
Huber E. J. 7444  
Hubert A. 7991  
Hubis W. 9371  
Huch A. 8309  
Huch C. 8309  
Hudson L. D. 9183  
Hudson R. L. 7966  
Huebner C. F. 9660 II  
Huggins M. L. 7378  
Huhti A. L. 7770  
Hull D. R. 10111 II  
Hull R. 8058  
Hull W. D. 9461 II  
Huls R. 7991  
Hultgren N. 7762  
Hultquist M. E. 9670 II  
Hummel F. A. 7483  
Humphreys G. H. W. 10511  
Humphriss E. L. 10363  
Hurst R. 7764  
Hurwitz J. K. 8703  
Hürzeler H. 7921  
Husemann E. 9658 II  
Hutchison D. A. 7134  
Hutson A. R. 7331  
Hüttel R. 8051  
Huyghe G. 9080  
Hvidt A. 7415, 8323  
Hwa J. C. H. 9919 II  
Hyde J. W. 9399 II, 9415 II  
Hyman S. C. 10600  
I  
Ida M. 8260  
Idol J. D. 8132 II  
Igarashi Y. 7628  
Ihlefeldt H. 9073  
Ihrig J. L. 7903  
Iller R. K. 9891 II  
Ischner B. 7121  
Ingalls E. D. 8634  
Inghram M. G. 7167, 7403, 8404  
Inhoffen H. H. 8218, 8219  
Inhoffen W. 10260  
Innes R. F. 10516  
Ionescu V. 8828  
Iredale T. 7182  
Irion C. E. 9914 II  
Irmischer K. 8218  
Irvine D. M. 10340  
Iseda S. 7973  
Isensee R. W. 7652  
Isley R. E. 9779  
Islip H. T. 9737  
Isoda H. 7550  
Issa I. M. 8513, 8525  
Issa R. M. 8513  
Ivanovszky L. 9946  
Ivekić H. 7804  
Iya K. K. 10353  
Iyengar S. R. 10559  
Izumi M. 9661 II  
J  
Jackson T. 9618 II  
Jacobs M. B. 10730  
Jacobs T. 10540 II  
Jacobsen F. M. 10632  
Jacobson H. W. 7707  
Jacques J. 8191  
Jadot J. 7932  
Jahn E. C. 10018, 10042  
Jain K. D. 7709  
Jain M. K. 7709  
Jakob E. 10077  
Jalilvka J. 7094  
James A. T. 8723  
James J. A. 8527  
James R. E. 7735  
James R. L. 9290  
Jameson B. G. 9370  
Jamet A. 10518  
Jancovici B. G. 7126  
Janczur J. 7946  
Janes R. H. 8610  
Janežić B. 10468  
Janicek G. 10459  
Janković A. 10422  
Janok J. 8857  
Janowitz H. C. 9753  
Jansen G. V. 10163  
Janssen B. J. J. 10493  
Janz G. J. 7512  
Jaray F. F. 9827  
Jarvis T. H. 8985  
Jasiński T. 8416 K  
Jaunzemis W. 7146  
Jax P. 10350  
Jayaraman R. 7871  
Jayko M. 7624  
Jayme G. 10005, 10026, 10036, 10037  
Jayson G. G. 7625  
Jean A. 8829  
Jebsen-Marwedel H. 8952  
Jedrzelewski W. 8459  
Jedwal J. 8542  
Jeffries S. B. 9461 II  
Jelinek Z. K. 9829, 9846  
Jena P. K. 8352  
Jenista V. 10610  
Jenkins A. D. 8312  
Jenkins F. A. 7143  
Jenkins G. R. 9137  
Jenness R. 10339  
Jennings A. 9180  
Jennings G. M. 10477  
Jensovsky L. 8711  
Jevstropjev K. S. 9100 K  
Jewsiewicki W. 7042



- Jochmann F. 8967  
Johannin—Gilles A. 8651  
Johansen G. 7415  
Johansen P. G. 7672  
Johns J. W. C. 7177  
Johnson A. R. 8160  
Johnson B. H. 8621  
Johnson C. E. 7741  
Johnson E. A. 8501  
Johnson E. F. 10661  
Johnson G. A. 8830  
Johnson G. F. 9184  
Johnson J. B. 8578  
Johnson W. C. 8361  
Johnson W. S. 7942  
Johnston A. H. 8936 II  
Johnston L. G. 7537  
Jonas J. 9533 II, 9686 II  
Jones E. R. H. 8109, 8214  
Jones H. 9682 II  
Jones J. I. 7930  
Jones L. H. 7208  
Jones L. R. 8597  
Jones M. H. 8636  
Jones R. V. 9762, 9897 II  
Jones W. M. 8044  
Jonge A. P. 7189  
Jordan C. B. 8576  
Joseph K. A. 10514  
Joseph N. M. 9528 II  
Joshi M. K. 8429  
Joshi R. M. 8200  
Joslyn M.: A. 10244, 10291  
Joos K. 9569  
Loy M. 8908  
Joyeux Y. 8157  
Jullis J. 10616  
Jukes R. N. 9743  
Jullard A. L. 8394  
Juneau J. 8572  
Jungmann J. 7094  
Jürgen H. 9464 II  
Jurkiewicz J. 7946  
Juza R. 7345
- K**  
Kadach P. 7900  
Kagarise R. E. 7232  
Kahrs K. H. 9868 II  
Kaiser L. 7455  
Kaiser R. 8776  
Kalbus L. 8428  
Kalichevsky V. A. 9312  
Kalinowski K. 8588  
Kalischer P. R. 10538 II  
Kalish J. 9749, 9750  
Kalvoda R. 7694, 8386  
Kahn B. 8543  
Kamada H. 8573  
Kamarádová M. 7079  
Kamenický J. 7836  
Kammerich G. 9024  
Kaneko S. 7367  
Kantor J. 7835  
Kapadnis D. G. 7436, 7437  
Kapiellian Z. A. 7341  
Kapur S. L. 8300  
Karam H. J. 9821  
Karczewska H. 10217  
Karkhanavala M. D. 8477  
Karlstrom A. 9132  
Karreman G. 74024  
Karrer P. 8050  
Karten M. 7916  
Kartha G. 7239  
Kaš P. 9282  
Kasadio S. 9646  
Kastelein J. 10115 II  
Katchalsky A. 8262  
Katchman A. 8035  
Katz M. J. 8531  
Katz R. 10296  
Kauer J. C. 7929 II  
Kauert G. 10239  
Kaufman M. H. 7448  
Kaufmann H. P. 8075, 9655 II  
Kaulakis A. F. 9340  
Kaverzneva J. D. 8324  
Kawal T. 8264  
Kay H. 10345  
Kebrie J. 8040  
Keefer R. M. 7538  
Kehoe R. B. 8672  
Kehren M. 9553  
Kelding J. 8843  
Kellen J. J. 10031  
Keith J. W. 9894 II, 10139  
Keithler W. R. 9756  
Kelbg G. 7369  
Kelen G. P. 7172  
Kelkar V. V. 10559  
Keller F. 8199  
Keller F. L. 7195  
Kelly P. H. C. 10194  
Kelly N. W. 10604  
Kelsey C. H. 7273  
Kelso R. G. 7960  
Kemka R. 8857  
Kemp L. C. 10754 II  
Kenaga E. B. 8877 II, 8879 II  
Kennedy R. M. 9459 II  
Kennedy R. R. 9152  
Kenner G. W. 8217  
Kenty C. 7174  
Kenyon W. O. 9872 II  
Kepcija R. 9262  
Keppler H. H. 8248  
Keppler R. 9566  
Kerckow A. 7944  
Kern R. 7350  
Kera W. 7532  
Kerr R. H. 10568  
Kershner K. K. 8795  
Kertes S. 8592  
Kesler M. 8678  
Ketelaar J. A. A. 7236  
Keyes R. T. 7372  
Keyworth C. M. 10283  
Khorana M. L. 8017  
Kickhöfen B. 9658 II  
Kiernan C. E. 9915 II  
Kietczewski W. 8430  
Kihara T. 7367  
Kilby W. 9608 II  
Killmar H. M. 9023  
Kimball C. S. 10164  
Kimball P. T. 10480  
Kimball R. H. 8870 II  
Kimoto H. 9661 II  
Kimoto K. 7286  
Kin M. 9890 II  
King C. V. 7531  
King E. J. 10719  
King J. G. 9233  
King N. 10374, 10375  
Kingdon F. W. 8421 II  
Kinkel K. G. 7617  
Kirby P. L. 8955  
Kirillov V. G. 10467  
Kirk D. N. 8189  
Kirkendall W. E. 10569  
Kirmse W. 8011  
Kirshenbaum A. D. 7548  
Kiss A. J. 8033  
Kistemaker J. 8694  
Kitahara S. 8496  
Kitahara Y. 8069  
Kitano Y. 7290  
Kittelberger P. 9965 II  
Kjaer A. 8239  
Klaar E. 8856  
Klassen C. W. 9183  
Klaushofer H. 10232  
Klein C. 10057  
Klein E. 7511  
Klein F. C. 7602 II  
Klein R. 7297  
Kleinert J. 7733  
Kleinert T. N. 10025  
Kleiss L. D. 9243 II  
Klement R. 8528  
Klemm A. 8769  
Klemmer J. B. 8764  
Kleppa O. J. 7644  
Klie W. 7057  
Klingel A. R. 9352  
Kloetzel M. C. 8184  
Klohs M. W. 8199  
Kloos G. R. 9841  
Klosa J. 8071, 7933  
Klötzer W. 8012, 8013  
Kluge W. 10742  
Knapp W. J. 8942  
Knaut T. 10330  
Kňazažko L. 7660  
Knecht L. 10646 II  
Knecht W. 9037  
Knight H. B. 9843  
Knoche B. 10751  
Knoche R. 9612 II  
Knöpfelmacher E. 10699  
Knowles E. C. 9447 II  
Knox J. H. 7718  
Kobayashi J. 9705 II  
Kobayashi K. 7552  
Kobayashi M. 8518  
Koch D. F. A. 7475  
Koch E. 7617  
Koeckne D. F. 9981 II  
Koffmann K. 8040  
Kofler M. 7922  
Kofron J. T. 7993  
Kogon I. C. 8221  
Kühler E. 7950  
Kohlwey J. P. 9856  
Kohman T. P. 7814  
Kohoutek K. 9133  
Kokado H. 7145  
Kolakovska H. 8732  
Koljo B. 9999  
Kollar G. 7450  
Koller E. 7993  
Kollmar M. 9039 II  
Koloušek J. 8611  
Konar G. 8841  
Konečný F. 10712  
Konnikov A. G. 10467  
Konopicky K. 9044 II  
Koos R. E. 9843  
Kopal S. 10224  
Korach M. 8937  
Körbl J. 8560  
Korec J. 10701  
Korfhage L. 9928  
Korn F. 9985 II  
Korn T. M. 7635 II  
Körner L. 10064  
Körnig G. 8776  
Kosewska L. 10419  
Koskikallio J. 7440  
Kothari L. S. 7363  
Kotrla-Hapalova M. 10234, 10235  
Kottasz J. 10362  
Kotte 10052  
Kottle S. 7686  
Koulkes M. 7951  
Kovács I. 7151  
Kowalski J. 10253  
Kowan J. C. 9925  
Koziorowski B. 9124  
Krall W. G. 7556  
Krammer I. R. 10690  
Krasnec L. 7660  
Krässig H. 8316  
Kratky O. 8259  
Kraus G. 8289  
Kraus L. S. 9185  
Krause A. 7732  
Krause I. M. 7415  
Krause J. H. 9401 II, 9408 II  
Krause O. H. 10198  
Krauze S. 9558  
Krebs H. 7248, 7282, 7392  
Krebs\* K. 7144  
Kreft L. 10097  
Kretzachmar H. 8803  
Kreuchunas A. 7999  
Kreula M. 10376  
Kreutzberger A. 8077  
Krippahl G. 7622  
Krischer O. 10595  
Krishna B. 7545  
Krishna H. J. V. 8050  
Krishnamurthy G. S. 8710  
Kristensen-Reh M. 7997  
Krivačić P. 7116  
Krivin A. L. 7830  
Kriz M. 8682  
Krizan V. 9106 II  
Kroemer F. 9591  
Kroepelin H. 7706  
Krogh-Svendsen E. 8443  
Kroyer K. K. K. 10213 II  
Krüger K. H. 9507 II  
Krummnerl T. 7633  
Krumphanzl V. 10223  
Kruska E. 9347  
Krystek I. 7834  
Kubaschewski O. 7502 K, 7574  
Kubota H. 10067  
Kuhlman M. G. 10011  
Kühn A. 8528  
Kuhn I. 8114  
Kuhn R. 10475 II  
Kuhn S. 7935  
Kühnhanss G. 8032  
Kuivila H. G. 7909  
Kullmann W. W. 9363  
Kulp J. L. 7820  
Kumagai S. 7550  
Kumetat K. 10310, 10369  
Kumins C. A. 9899 II  
Kummer A. 7278  
Kummer J. T. 7587  
Kummerow F. A. 8237  
Kundel R. H. 9536  
Kundrat C. 10232  
Kung F. E. 8869 II  
Kunin R. 8508  
Kunz K. 9884 II  
Kunzer W. 10554  
Kure F. 8980  
Kuroya H. 7281  
Kurzer F. 7954, 8088  
Kusserow G. W. 8199  
Kutáček M. 8611  
Kutepow N. 9457 II  
Kuusinen T. 8169  
Kwederawitsch J. 8981  
Kyser F. W. 10335
- L**  
Labbe B. G. 9771, 9772  
Lach J. L. 8211  
Lacosté R. J. 8590  
Ladd R. 8064  
Lagoni H. 10377  
Lagrenaudie J. 7320  
Laguilhare P. R. 10476  
Lakey J. R. A. 10579  
Lal J. 8306  
Lamant M. 7962  
Lamb D. J. 8212  
Lambert J. D. 7375  
Lambert J. L. 8359  
Land E. H. 9726 II, 9729 II  
Landegren G. F. 8657  
Landis D. M. 9185  
Lindquist J. K. 8067  
Landsman D. A. 7650  
Lang K. 10338  
Langenbeck W. 9507 II  
Langer W. 9984 II  
Langford L. L. 9188  
Lanpher E. J. 7906  
Lanson H. J. 9935  
Lantz R. 9610 II  
La Rosa L. 10137  
Larsen A. A. 8009  
Larsen L. P. 7728  
Larsen M. L. 9494 II  
Larsen G. 10208 II  
Lasure E. P. 9902 II  
Latina M. J. 8025  
Lauchenaue A. 8170  
Laub C. 9154  
Laudrie R. W. 9770

# Асторский указатель

- Lavie D. 8240  
Law A. B. 8858  
Lawrence A. J. 10367  
Lawrence C. A. 9642  
Lawrence R. V. 8173  
Laxmikanthan V. 10154  
Layer R. W. 8143  
Lea B. A. 9545 II  
Leclercq M. 9630  
Le Croisette D. H. 8699  
Leder L. B. 7302  
Lederer E. 8234, 8325  
Leditschke H. 9657 II, 9673 II  
Le Dizet P. 8164  
Lee A. 10257  
Lee D. B. 9146  
Lee E. W. 9122  
Lee J. 8056  
Leeden P. 7428  
Leeds W. C. 9667 II  
Leermakers J. A. 9721 II  
Leers R. 7750  
Lees S. 10664  
Lefkowitz I. 8640  
Le Gallic Y. 8697  
Le Goff P. 7576-7578  
Lehmann W. S. 9070  
Lehnert G. 8931 II  
Lehr P. 7463  
Lellich K. 9816 II  
Leineweber G. 7267  
Leinisch G. 10205 II  
Leisten J. A. 7913  
Lemieux R. U. 7942, 8158  
Lemlich R. 10590  
Lemmon R. M. 8693  
Lemons J. F. 7765  
Lensen M. 7567  
Lenz R. W. 8607  
Lepsius R. 7123  
Lerner M. W. 8455  
Leroux M. 9221  
Leroy M. 9113 II  
Leshner G. Y. 8008  
Leuchs O. 9816 II  
Leung Yuen Chu 7256  
Leutwein F. 7817  
Levin R. H. 9692 II  
Levine A. S. 10413  
Levine R. 8041  
Levison R. 10114 II  
Levy M. 8298  
Levy R. 8564  
Lewandowski A. 8430  
Lewis C. L. 8503  
Lewis G. D. 10341  
Lewis H. F. 10015  
Lewis H. W. 7325, 7344  
Ley K. 7902  
Lhotsky O. 7887  
Libby W. F. 10709  
Libman D. D. 8089  
Licciardello J. J. 10273  
Lichtenstein I. 10071 II  
Liddel U. 7235  
Lieb E. H. 7127  
Lieberman D. S. 7301  
Liebert E. 10064  
Liebrecht I. 9683 II  
Liebrecht J. 9683 II  
Lifson S. 8262  
Lilin C. 7567  
Lindahl R. H. 8666  
Lindberg N. J. 10050  
Linde F. 10062  
Linden G. B. 9733 II  
Linden H. R. 9384 II, 9388 II  
Lindensau B. 10417  
Linderström-Lang K. 7415, 8323  
Lindgren B. O. 8321  
Lindner K. 10172  
Lindqvist I. 7649  
Lindsay A. W. 9349  
Lindsay J. K. 8117  
Lindstrom E. G. 9439 II  
Linford H. B. 8899  
Lingren W. E. 7203  
Linnett J. W. 7196  
Linstromberg W. W. 8144 II  
Lippert A. L. 9581  
Lipscomb W. N. 7245  
Lisac H. 10468  
Lissfelt J. A. 7654  
Liston J. 10428  
Litherland T. E. 8999  
Little J. L. 9412 II  
Little J. S. 8204  
Littlejohn R. F. 9349  
Ljalikov J. S. 8417 R  
Lloyd W. G. 7534  
Lober F. 9440 II  
Locher F. W. 9063  
Lochet R. 7642  
Lockhart E. E. 10273  
Loeblich V. M. 8173  
Loew B. 8236  
Loewe L. 9710 II  
Löhers G. 8874 II  
Lohmänder U. 8684  
Lohmann I. W. 10136  
Lolkema J. 10211 II, 10212 II  
Lombardi E. 7543  
Loncin M. 10150  
Long G. 7764  
Longuet-Higgins H. C. 7157  
Longwell J. 9123  
Loe L. G. W. 10357  
Lopez de Cabrera M. 9140  
Lord B. M. H. 8782  
Lorell J. 7551, 7554  
Lorentz G. 9966 II  
Lösche A. 7226  
Lotspeich F. J. 8155 II  
Lotz R. 9506 II  
Louw D. F. 10303  
Lovell C. M. 8276  
Lovett W. E. 7914  
Low M. J. D. 7485  
Lüben R. 9403 II  
Lück H. 10333  
Luckhardt H. 10229  
Luckmann F. H. 10456  
Lüdtko M. 9551  
Ludwig H. F. 9156  
Lugt H. 10574  
Lukasik S. J. 7374  
Łukaszewicz K. 7252  
Luke C. L. 8467  
Lukk G. G. 9370  
Lukton A. 10244, 10291  
Lumb C. 9154  
Lumbroso H. 7186  
Lumpkin H. E. 8621  
Lundeen A. J. 8238  
Lunden R. 7411  
Lundstedt E. 10404  
Luther H. 9441  
Lutz W. B. 8130 II  
Lutze E. 7223  
Lutzmann H. 9490 II  
Lux B. 7754  
Lux E. 9043 II  
Lykos P. G. 7153  
Lynn W. S. 8582  
Lyon J. R. 10058  
Lyons F. H. 9978 II  
Lyons P. A. 7637  
Lyttle D. A. 9690 II  
Mabis A. J. 8666  
McAndrew J. 7265, 7266  
McBee E. T. 7963  
McBurney L. F. 10020  
McClary C. D. 9801  
McCormick J. E. 8165  
McCormick W. G. 8734  
MacCracken E. A. 9802 II  
MacDiarmid A. G. 7230  
Macdonald A. M. G. 8544  
Macdonald F. W. 10750  
MacDonald R. N. 9877 II  
McElvain S. M. 8245  
McEwen J. E. 8632  
McEwen K. L. 7157  
McFarland R. H. 8725  
McGauhey P. H. 10581  
Machairas G. 8673  
Macharaček V. 10704  
McHarnes R. C. 10608  
McIntosh A. V. 9692 II  
McIntyre R. T. 8362  
Mack F. 9576  
McKay A. F. 8078  
Macke R. A. 9413 II  
McKee J. E. 9152  
McKelvey V. E. 7819  
Mackenzie J. D. 7394  
Mackintosh C. F. M. 9261  
Mackney A. W. 9958  
McLamore W. M. 8244  
MacLean A. F. 9456 II  
McLean D. A. 10054  
McLean D. C. 7977  
McLemore T. A. 10318  
McMaster W. D. 10558  
Macmillan D. 10134  
McMillan J. 10656  
McNabb W. M. 8593  
McNesby J. R. 7518, 9899 II  
McOmie J. F. W. 8375  
McPherson J. B. 8830  
McRae A. D. 9168  
Macturk H. M. 9845  
Maddin C. M. 9142  
Madelung O. 7334  
Madhavan Pillai K. S. 8179  
Madsen L. T. S. 10187 II  
Magee E. M. 7524  
Magerlein B. J. 8738  
Magin K. E. 9319  
Magne F. C. 9844  
Magnusson I. 9092  
Mahadevan C. 7870  
Mahler O. 10168  
Maine P. A. D. 7237  
Majumdar A. K. 8472  
Majumdar K. C. 8299  
Majumder S. K. 9587  
Malagié M. 10706  
Malanowski Z. 9124  
Malatesta L. 7788  
Malen C. 7937  
Malhotra S. L. 9068  
Malik L. C. 8492  
Mallows J. H. 10414  
Malm J. G. 7342, 7766  
Mameli E. 8042  
Manassi V. 8714  
Mandelkern L. 8278  
Mandleberg C. J. 7764  
Mangini A. 7187  
Maniece W. D. 9123  
Manly W. D. 10553  
Mann F. G. 8109  
Mann G. 10462  
Manning W. M. 7493  
Marcalli K. 9790  
Marcus D. 8818  
Mardon J. 10041  
Mareca Cortés I. 10252  
Maréchal E. 8004  
Marel H. W. 7476  
Margot A. 8890 II  
Mariani A. 8613  
Mariani E. 9325  
Máridassy M. 8791  
Markelwicz J. 10200  
Markley F. X. 9494 II  
Marklow R. J. 8116  
Marron P. 8876  
Marsden A. 10326  
Marsden J. 9889  
Marshall C. R. 10418  
Marshall J. G. 7462  
Marshall R. P. 9242 II  
Marshall W. J. 9598  
Marsili S. 10431  
Marson L. M. 7119  
Marszak I. 7951  
Martens H. 9519  
Martenssen W. 7305  
Martin A. J. P. 8723  
Martin G. M. 8278  
Martin H. 8880 II, 8890 II  
Martin H. 10513  
Martin H. Z. 9425 II  
Martin J. N. 9402 II  
Martin J. V. 8375, 8435  
Martin P. R. 8887  
Martin R. B. 7654  
Martínez Alvarez F. 8516  
Martini O. 9069  
Marton L. 7302  
Marvel C. S. 9771, 2772  
Marvin D. N. 9556  
Marwil S. J. 9243 II  
Marxer A. 9527 II  
Mason A. 8718  
Mason D. M. 7488  
Mason J. F. 10544  
Mason J. H. 8676  
Massa G. 10166  
Massoumian G. R. 9389  
Mastantuono, née Gal-  
lian A. M. 10193 II  
Mastin T. G. 9805 II, 9886  
Masuda K. 9418  
Matějka J. 8938  
Mathias A. 9205 II  
Mathieu C. 10186 II  
Mathur G. P. 7849  
Matijević E. 7739  
Matlin N. A. 9579  
Matsen F. A. 7524  
Matsuura N. 7407  
Matthews C. O. 7444  
Matthews W. S. A. 9737, 9738  
Matthias B. T. 7344  
Matsson N. 10370  
Mau G. E. 9166  
Maucher A. 9031 II  
Maude A. H. 9501  
Mauge R. 7937  
Maurice M. J. 8533  
Mauthe G. 10523 II  
Mawardi O. K. 7389  
Maxcy R. B. 10340  
Maxwell B. 8283  
Maycock R. L. 10259 II  
Mayer C. G. 8675  
Mayer M. H. 10516  
Maynor H. W. 10543  
Mazur Y. 8172  
Meadowcroft A. E. 9452  
Meadows J. L. 9402 II  
Meal J. H. 7197  
Meares P. 7724  
Mech J. F. 7403  
Medard L. 7497  
Meeker R. E. 7528  
Meeks R. C. 8195  
Meer W. A. 10211 II, 10212 II  
Megaw H. D. 7273  
Megnier D. 7980  
Mehnert K. 9825  
Mehta T. N. 10154  
Meier E. 9973  
Meier-Grolman F. W. 9064  
Meisel S. L. 8034  
Meisels A. 8172  
Meister M. 10523 II  
Meister P. D. 8195  
Meixner J. 7422  
Mellaerts J. P. 7383  
Mellander O. 8712  
Mellenheim J. M. 9979  
Melnick D. 10456  
Meloche V. W. 8428  
Melsert H. 7246  
Melvin E. H. 10134  
Mendlowitz H. 7302  
Mentzer C. 8884 II  
Menzie C. 8605

# Асторский указатель

- Menzies A. J. 10261 II  
Meoc A. U. 10092  
Mercer L. B. 9087  
Mercer W. A. 9176  
Mering J. 7240, 8258  
Merkel W. 9173  
Merrett F. M. 9763  
Merrill E. W. 8683, 8915 II  
Merritt F. R. 7349  
Merritt L. 9505 II  
Merten D. 10377  
Mertens H. J. 9446 II  
Merz W. J. 7322, 7337  
Messmer E. 8985  
Metson A. J. 8541  
Metz H. 10473  
Metzger J. 8083  
Meyer A. S. 8190  
Meyer D. A. 9813 II  
Meyer J. 8103  
Meyerhoff G. 8267, 8269, 8270  
Mezener M. 10714  
Miaud P. 9632  
Michaelis P. 9231  
Michalski E. 8459  
Michel A. 7173, 7567  
Micka K. 7694  
Miernik S. 10076  
Miescher K. 9527 II  
Mikalkevicius M. 7306  
Mikawa Y. 7206  
Miles J. W. 10290  
Miley H. 9411 II  
Milkovich R. 8298  
Milks J. E. 8610  
Millane J. J. 8268  
Miller A. 7612  
Miller A. A. 10421  
Miller A. D. 8041  
Miller D. G. 7426  
Miller J. B. 8606  
Miller P. R. 8861  
Miller R. J. 8979  
Miller S. I. 7983  
Miller W. 9940  
Miller W. W. 7627  
Millett M. A. 9991  
Milner C. W. C. 8458  
Milner M. 10296  
Minakow M. S. 9074  
Minc 7675  
Minette A. 10723, 10724  
Minsk L. M. 9872 II  
Minski K. 10700  
Misk M. 9282  
Mitchell C. M. 7375  
Mitchell J. W. 10286  
Mitchell P. W. D. 8165  
Mitchell R. L. 99991  
Mitra R. K. 7815  
Mitrovic L. 9789  
Mitten H. L. 10334  
Mitton R. G. 10546  
Miyada D. S. 8589  
Miyagawa I. 7220  
Mladina V. 10468  
Moberly C. W. 9762  
Modreanu P. 8427, 8449, 8498, 8499  
Moessmer V. 10025  
Mol E. A. J. 10576  
Moldvai R. 9002  
Möller U. 7369  
Möllers J. 9036 II  
Molstad M. C. 7381  
Monahan R. 10416  
Monasterski W. 10221  
Mönch G. 8750  
Mondon R. 8905  
Monfils A. 7219  
Monroe A. G. 7384  
Montaldi E. 7150  
Montero J. G. 9332  
Montgomery J. A. 8115  
Montorsi E. 9923  
Montroll E. W. 7293  
Monville R. V. 9137  
Monzini A. 10315  
Mooney C. L. 7258  
Moore C. 8009  
Moore H. 8968  
Moore J. A. 8254  
Moore J. C. 9954  
Moore J. D. 9400 II  
Mooser E. 7312  
Moosmüller F. 8129 II  
Moraglio G. 8277  
Moran G. L. 8813 II  
Moran R. J. 9181  
Morel M. 9585  
Morgan J. J. 9296  
Morgan L. O. 7686  
Morgan P. W. 7912  
Morgantini M. 9120  
Mori K. 8733  
Mori Y. 7145  
Morino Y. 7220  
Moritz H. 8965  
Morlock G. 8057  
Morrill H. L. 9912 II  
Morris N. J. 10136  
Morris T. A. 10388  
Morse J. G. 7421  
Mortier P. 9080  
Mortlock D. H. 9317  
Morton A. A. 7906  
Morton M. 8307  
Morton M. L. 10439  
Morton T. H. 10085  
Morway A. J. 9448 II, 9451 II  
Mory R. 8014  
Moser E. 9540 II  
Moses D. V. 9246 II  
Mosher H. S. 8043  
Mosher R. E. 8 7999  
Mošić A. 9313  
Mosier F. D. 8693  
Moss F. D. 9298  
Moss J. 8009  
Mossop S. C. 7466  
Motoyama T. 7746  
Mouton R. P. 10268 II  
Mowry D. T. 8894 II  
Mrochen M. 7062  
Muehlmann F. L. 8063  
Mühlberger F. H. 10245  
Mukharji P. C. 8181, 8182  
Mukherjee A. K. 7467  
Mukherjee L. M. 7669  
Mulcahy M. F. R. 7535  
Mulder G. J. 8565  
Müller E. 7158  
Müller E. 7902  
Müller H. F. 9903  
Müller J. 9565  
Müller K. 8166  
Müller K. H. 7282  
Müller V. 9237  
Mungall A. G. 7664  
Munro L. A. 9153  
Munro W. D. 10598  
Münzel K. 9637  
Murai K. 8229  
Murphree E. V. 9340  
Murray H. C. 8195  
Murray H. D. 9727 II  
Murray M. J. 9381 II  
Murty G. V. L. N. 7756  
Musil A. 8426  
Mustakallio K. K. 10346  
Muth B. R. 8033  
Muthu M. 8853  
Mutschin A. 9601  
Myerholtz R. W. 8142 II  
Myl J. 7503  
Mysels K. J. 7514  
N  
Nagel K. 9500  
Nagelschmidt G. 10716  
Nakatsu K. 7281  
Namioka T. 7171  
Nanda C. B. 7807  
Naor P. 7287  
Napier D. R. 8019  
Napoly C. 9628, 9629  
Narasinga Rao M. 10572  
Narayanan P. I. A. 7849  
Narayana Rao V. 8489  
Nardelli M. 7257  
Nash T. 7736  
Nathan A. H. 9690 II  
Natta G. 8294  
Naylor P. 8213  
Nebrera J. 8876  
Negita H. 7218  
Négre E. 10247  
Neher R. 9676 II  
Nelkowski H. 7144  
Nelson D. J. 9158  
Nelson J. F. 9981 II  
Nelson N. A. 7977  
Nelson M. L. 8322  
Nelson R. T. 9029  
Nenitzescu C. D. 8309  
Neracher O. 9712 II  
Netto A. P. 9922  
Netzer C. 7658  
Neubauer J. A. 8869 II  
Neubner R. 9483  
Neuendorff K. F. 9586  
Neuhaus A. 7352  
Neumann H. J. 7706  
Neureuther G. C. 10263 II  
Neuroth H. 9901 II  
Neustadter S. F. 7147  
Neuwald F. 9640  
Nevens T. C. 10049  
Nevitt T. D. 7965  
Newby T. H. 9809 II  
Newell G. F. 7431  
Newman A. A. 10453  
Newman E. J. 8501  
Newman O. F. 7884  
Newman R. C. 8672  
Newton G. G. F. 8220  
Nicewander D. A. 9524 II  
Nicholson E. W. 10620  
Nicholson K. C. 9046  
Nickerson J. T. R. 10273  
Nickerson R. C. 7927  
Nicolai F. 9464 II  
Nicolle J. 8157  
Niebisch 10306  
Niedenzu K. 8108  
Niederhauser W. D. 8858  
Niel R. 10012  
Nielsen A. H. 7195  
Nielsen E. J. 9695 II  
Nielsen L. E. 8311  
Nienburg H. 9696 II  
Nikkilä O. E. 10269  
Nikolajev A. S. 10004  
Nilsson S. 10370  
Nishiwaki N. 7553  
Nissan A. H. 10626  
Nixon E. R. 7207  
Noble C. M. 8382  
Nocka C. 8125 II  
Nolan W. J. 10013, 10014  
Nolte E. 7969  
Nordling W. D. 8448  
Norman I. 7516  
Norris R. G. W. 7606  
Northcott R. P. 9393 II  
Norton T. R. 7104  
Nosál M. 10726  
Nosti Vega M. 10132  
Notari B. 8021  
Nowakowski W. 9177  
Nowotny H. 7250  
Nozoe T. 8069  
Nuessle A. C. 9579, 9581  
Nulty T. D. 9197  
Nusslein J. 10188 II  
Nye W. F. 8531  
Nyikityin N. I. 10066  
Nyrkiö J. 7493  
Nyrop J. E. 10262 II  
Nyul G. 9320  
O  
Oberliers F. 8956  
Oberly J. J. 8902  
Oberrauch H. 9480 II  
Oberwinter W. 10495  
Obiger G. 10327  
Ocella A. 10717  
O'Connor D. J. 7672, 7738  
O'Connor R. T. 9844, 10136  
O'Connor T. C. 8726  
Odaira Y. 7986  
Odeblad E. 8452  
Odeblad S. 8452  
Oehler H. A. 9366  
Oehme F. 8288  
Oelschläger H. 7057  
Oertel G. W. 8717  
Oesterlin M. 9684 II  
Offe H. A. 9679 II  
Ohloff G. 8171  
Ohlson J. L. 9471 II  
Okabayashi I. 1015  
Okamura S. 7746  
Okmanis A. 7335  
Oláh G. 7935  
Oláh G. 8114  
O'Laughlin J. W. 8456  
Olbrich H. 10218  
Olczakowski W. 9139  
O'Leary M. A. 8445  
Oleson F. B. 10710  
Oliveira N. 8464  
Oliverio V. T. 8345  
Olsen A. 10438  
Onesta R. 8021  
Ono S. 7370  
Ono T. 8231  
Opalko S. 10689  
Opavsky J. K. 8186  
Opitz G. 7918  
Opler A. 7104  
Opp K. 9485 II  
Oppert G. 10436  
Orgel L. E. 7156  
Ormaney A. 8493  
Orr J. E. 7250  
Orth G. O. 9883 II  
Orth J. 9084  
Orthner L. 9495 II  
Orylska K. 8446  
Oshida I. 7645  
Osmólski H. 8707  
Osterloh K. 9376  
Ostrowski S. 10441  
Osuch C. 8041  
O'Sullivan P. J. 8836  
Oswald W. J. 9122, 9156  
Oşel I. 10415  
Otsuka R. 7687  
Ott G. H. 9963 II  
Ott M. G. 7719  
Otto G. 10502, 10503  
Otto F. P. 9432 II  
Overberger C. G. 8035  
Oviatt C. D. 8554, II  
Ovist E. B. 8137 II  
Owen T. C. 8214  
P  
Pace N. 8438  
Packter A. 7742  
Padfield C. A. S. 10316  
Padmanabhan K. 10514  
Padovani C. 9257  
Paduret V. 10463  
Pagius P. 9265  
Paige J. L. 9778  
Pailer M. 8241  
Palit S. R. 8299  
Palm W. E. 9843  
Palmer E. D. 7229  
Palmer J. F. 8706  
Pan S. C. 8618  
Pandit T. K. 10393  
Pandit U. K. 8184  
Panetti M. 9367  
Pani S. 7807  
Pannetier G. 7549  
Panouse J. J. 8249  
Papoff P. 7691  
Papp T. 7809  
Pappo R. 7942  
Parac B. 10468  
Parchen F. R. 7596 II



# Алфавитный указатель

- Parker C. H. 9882 II  
Parker H. E. 9764  
Parker H. S. 9020  
Parker L. 8987  
Parks W. G. 9580  
Parmenter R. H. 7289  
Paroubek F. N. 8978  
Parpaillon M. 9631  
Parr R. G. 7153  
Parrish J. R. 9852  
Pascoe J. V. 10342  
Pashley D. W. 8672  
Pask J. A. 9008  
Passerini R. 7185-7187  
Pastorelli L. 8865  
Pastour P. 8004  
Patel D. K. 8189, 8194  
Petrovsky V. 8415 K  
Paul R. E. 9528 II  
Paul S. D. 8478  
Pauley H. R. 10494 II  
Pauls T. F. F. E. 10264 II  
Paulsen W. R. 10753  
Pavanaram S. K. 8247  
Pavčević V. 8715  
Pavel J. 10352  
Pavelka F. 8741  
Pavláth A. 8114  
Pavlovic D. 7804  
Payne A. R. 8284  
Pearl I. A. 9508 II  
Pearson E. 9152  
Pearson R. G. 7528  
Pearson W. B. 7312  
Pechoc V. 10630  
Pedersen A. 10383  
Pederson R. L. 8195  
Pederzini F. 8602  
Peer H. G. 8622  
Pelc B. 8188  
Pellsek J. 7827  
Pellerin F. 8630  
Penfold A. 7154  
Penneman R. A. 7208  
Pennino C. J. 7970  
Peretti L. 10717  
Percy M. 8457  
Perkins P. E. 7498  
Perko G. M. 8228  
Perkowski S. 9149  
Pernthaler F. 9390  
Petrovici C. 8743  
Perrin L. F. 10723, 10724  
Perrin R. 7837  
Pesson M. 8209  
Pestell L. 7192  
Pestell P. 7192  
Pestemer M. 9502 II  
Peter H. H. 8136 II  
Petersen N. 10400  
Peterson D. H. 8195  
Pethica B. A. 7702  
Petitpas T. 8258  
Petran V. 10696  
Petrař A. E. 9580  
Petrař C. A. 9315  
Petretic G. J. 8455  
Petrow V. 8189, 8194  
Petter W. 7332  
Pettersson K. 7899  
Pettyjohn E. S. 9384 II, 9388 II  
Pfaff-Gropmann S. 7751  
Pfaniz H. 9665  
Pfefferkorn G. 7747  
Pfeifer H. 9005  
Pfitzner H. 9542 II  
Pflug I. J. 10413  
Pfund H. 8598  
Phadke R. J. 7992  
Phelps B. A. 8730  
Philibert J. 7298  
Philipp B. 7539  
Phillips D. D. 8175  
Phillips I. 9845  
Phillips J. A. 8663  
Phillips L. V. 8025  
Phillips M. 7141  
Phillips R. F. 9664 II  
Pichler H. 7897  
Pick J. 7446  
Pickering G. B. 9738  
Pickthall J. 9748  
Pierron J. M. 9607 II  
Pierrot A. 10534 II  
Pierson R. M. 9799 II  
Pietra S. 8006  
Pietsch R. 8484  
Pirma I. 8307  
Pilar A. 10630  
Pilgrim F. J. 10285  
Pilloy 9293  
Pilz H. 10542  
Pinar Y. M. H. 8481  
Pingale S. V. 8853, 9587  
Pinheiro D. Y. 8464  
Pino P. 7543  
Pinxteren J. A. C. 8565  
Piontelli R. 7673  
Piros J. J. 9429 II  
Pischinger E. 9125  
Pischawikar A. D. 8017  
Pitochelli A. R. 9580  
Pitre D. 8252  
Placek C. 8792  
Placious R. C. 8669  
Plant D. A. 9948  
Plati J. T. 9514 II  
Pledger H. 8127 II  
Plesch P. H. 8308  
Plester D. W. 8708  
Plimmer H. 10100  
Plötz E. 9491  
Plowman R. A. 7695  
Pluvinaige P. 7128  
Plyler E. K. 8648  
Plym L. M. 10566  
Podolsky B. 10673  
Podolsky V. 10701  
Podszus E. 9916 II  
Poe W. A. 8637  
Pokorný J. 10294  
Polansky O. 8090  
Poles G. 10048  
Polesello A. 7727  
Polgar N. 7943  
Pollack A. 8898  
Pollak L. W. 8726  
Pollard E. F. 10130  
Pollard F. H. 8375, 8435  
Pollock A. W. 9300  
Polio S. R. 7197, 7198  
Polonovski M. 8209  
Polonsky J. 8235  
Pominski J. 10130  
Poni M. P. 7693  
Porell F. 9187, 9190  
Popescu I. 7693  
Popov A. I. 7775  
Porter F. W. B. 9393 II, 9399 II, 9406 II  
Porter G. 7516, 7607  
Porter P. E. 7715  
Porter R. F. 7167  
Post B. 7299  
Postlethwait A. G. 8782  
Potter A. L. 10682  
Potter G. J. C. 10021  
Potts R. 9771  
Potts R. B. 7293  
Pouc K. 10087  
Pouradier J. 7465  
Powell A. D. G. 8221  
Powell H. M. 7778  
Powell J. E. 7409  
Powers T. C. 9083  
Pradhan D. S. 10271  
Prasad B. 8352  
Prasad S. 7768  
Pratt G. W. 7147  
Pražák M. 7688  
Pražák V. 7688  
Précoul M. 9635  
Pregernik A. 8678  
Premo E. J. 8976  
Preston R. 9561  
Preuss H. 9941  
Pribil R. 8560  
Pribyl J. 10056  
Price F. H. 8727  
Price J. R. 8047  
Price W. V. 10340  
Prindle K. E. 9914 II  
Prins J. A. 7364  
Prins W. 7364  
Prober M. 8922 II  
Probst K. 9985 II  
Prochorov A. V. 10035  
Proctor B. E. 8702, 10273  
Proctor R. E. 10747  
Prosen E. J. 7445  
Prosz J. 7450  
Prouty C. C. 10372  
Provost R. L. 9778  
Przibram K. 7303  
Puff H. 7345  
Pullman B. 7159  
Pupil P. 9956  
Purr A. 10152  
Purves C. B. 8243  
Purvey O. P. 9447 II  
Pyk S. C. 8935 II  
Pyle G. L. 7403  
Q  
Quadbeck G. 7931  
Quatz R. R. A. 10264 II  
Queiser J. A. 8624  
Quelet R. 7925  
Quig J. B. 10095  
Quigini Puliga E. 8736  
Quinkert G. 8218  
R  
Rabate H. 10560  
Rabjohn N. 8025  
Rack E. P. 7627  
Radeleff R. D. 8854  
Rademachers J. 7772  
Radin N. S. 8372  
Radford A. S. 8709  
Radoslovich E. W. 7242  
Radze V. 7852  
Rae H. K. 7764  
Rafter T. A. 7821  
Ragan R. C. 8986  
Raguin E. 8673  
Rainer W. 9576  
Rainey J. L. 8558  
Rakshit U. 7968  
Ralea R. 7693  
Ramachandran G. N. 8256  
Ramachandra Row L. 8247  
Ramalah N. A. 7529, 8355  
Ramaswami T. R. 7756  
Rambaud R. 7949  
Rammmer E. 9052  
Ramsden F. 10421  
Ramsden W. 8645  
Rance G. H. 9873 II  
Rankine B. C. 10250  
Rao A. J. 7064  
Rao C. V. N. 10154  
Rapperport E. J. 8677  
Rasch R. 9026  
Rasse M. 9010  
Rastrup E. 9091  
Ratchewski R. 9611 II  
Rath W. 9032 II  
Rauscher K. 10225  
Ray E. 9682 II  
Ray S. 7815  
Ray S. S. 8995  
Ray Chowdhury J. B. 8472  
Raymond V. 10705  
Reading L. M. 9158  
Reasbeck P. 7813  
Redeghier A. A. 10147  
Reding F. P. 8276  
Reed J. O. 10479 II  
Reed L. J. 8255  
Reed S. F. 8313  
Reese A. 10684  
Regan B. M. 8196  
Reibnitz B. 9440 II  
Reich H. 7940  
Reichherzer R. 9842  
Reichstein T. 9691 II  
Reiff O. M. 9432 II  
Reiffel L. 8692  
Reilley C. N. 7799  
Reimer C. 9855  
Reimers F. 8443  
Reimers H. 8426  
Reineke L. M. 8195  
Reinhardt H. 8032  
Reinisch L. 7329  
Reisner D. B. 8225  
Reiter F. W. 7385  
Reith A. M. 8391  
Reitz O. 9503 II  
Reitzel J. 7307  
Reman G. H. 10638 II  
Remeika J. P. 7322, 7337  
Remele A. 8799  
Remond J. 9824  
Remy H. 8106  
Reppé W. 9457 II, 9465 II  
Reppin H. 8994  
Resen F. L. 9334  
Reuter H. 8866  
Reuther H. 9358  
Rew R. 8945  
Reynolds G. F. 8384  
Reynolds R. J. W. 10100  
Reynolds W. B. 9762  
Rhoads J. L. 8969  
Rice E. B. 10388  
Rice F. A. H. 8160  
Rice O. K. 7366  
Rice T. 9302  
Richard C. 7866  
Richards O. H. 8527  
Richardson D. N. 9668 II  
Riches J. H. 8836  
Richter A. 8925 II  
Richter A. 9050 II  
Richter W. 9024  
Rick A. F. 3929  
Rickayzen G. 7330  
Riddick J. A. 8597  
Ried W. 7950  
Riedl H. J. 9493 II  
Riemschneider R. 7967  
Riess K. 10627  
Ries P. 7439  
Riethmayer S. 7580  
Rigal S. 9631  
Rindone G. E. 8969  
Rinehart K. L. 7947  
Rink M. 8066  
Rinse J. 9924  
Risberg P. 7137  
Ristroph J. D. 9141  
Ritter L. 9693 II  
Rivat-Lahousse A. 9860 K  
Roach P. G. 9918 II  
Robard F. H. 9594  
Robbins H. 7910  
Roberts C. B. 10740  
Roberts C. W. 7963  
Roberts D. E. 7456  
Roberts E. J. 8718  
Roberts L. E. J. 7343  
Robertson J. M. 9412 II  
Robertson N. J. 9294  
Robertson W. W. 7524  
Robin J. 7140, 9564 II, 9908 II  
Robinet M. 9593  
Robinson H. G. 8641  
Robinson J. B. D. 8558  
Roblin R. O. 9708  
Rocca J. P. 10190 II  
Roeck J. 7546  
Roche J. L. 10723, 10724  
Röck H. 7717  
Rockoff J. 9813 II  
Rodighiero G. 9758  
Roe A. 8115  
Roe E. M. F. 8674  
Rogers S. E. 8708  
Rogers S. S. 8278  
Rohleder H. 7734  
Rohrbach W. 7501 K

- Rohrbaugh J. H. 8644  
 Rolfe J. A. 7213  
 Rollnik H. 7124  
 Romagnoli G. 10667  
 Romanow P. R. 8996  
 Romeyn H. 9801 II  
 Roothaan C. C. J. 7146  
 Roper A. N. 9879 II  
 Rösch M. 10175  
 Roscoe W. H. 9885 II  
 Rose C. B. 10142  
 Rose D. J. 8668  
 Rose F. L. 8059, 9668  
 Rose H. E. 9949  
 Rose Y. A. 9722 II  
 Rosen C. 7299  
 Rosenbaum J. B. 8764  
 Rosenberg D. S. 9501  
 Rosene R. B. 9142  
 Rosenthal A. 8317  
 Rosenthal D. 7993  
 Rosenthal I. 8590  
 Rosenthaler L. 10240  
 Ross H. K. 8756  
 Ross J. 7423  
 Ross J. R. 8764  
 Rossi C. 9853  
 Rossotti F. J. C. 7800  
 Rossotti H. S. 7800  
 Roth F. L. 9791  
 Roth R. S. 8940  
 Rotsch A. 10298, 10454  
 Rotzoll R. H. 7969  
 Rousseau L. 9593  
 Rousset A. 7642  
 Rousset J. 10583  
 Roux D. G. 10519  
 Roval A. 7713  
 Rowland F. S. 7413  
 Rowley A. C. 9784  
 Roy T. R. V. 10666  
 Rozdzal P. 8548  
 Ruch J. E. 8578  
 Ruddy J. M. 10711  
 Rudolph W. 10741  
 Rudzinski B. 9199  
 Ruedenberg K. 7146 II  
 Ruelius H. W. 10475  
 Ruetman S. H. 8317  
 Ruf H. 9291  
 Ruof C. H. 9181  
 Ruschig H. 9657 II  
 Rusek V. 9643  
 Russell G. A. 7533, 7541  
 Russell P. B. 9669 II  
 Rustige H. 10633  
 Rustom M. 9062  
 Ruys A. H. 10455  
 Ružička G. 9974  
 Rydberg J. 8370  
 Rządowski W. 10256
- S**
- Saarnio J. 9990  
 Sacco A. 7790  
 Sach J. 10733  
 Sachs H. 8223  
 Sadek G. M. 10399  
 Sadler H. 10003, 10012  
 Sagrera Bertran M. 10127  
 Saha A. K. 7815  
 Saharia C. S. 8023
- Saito Y. 7281  
 Saksena B. D. 7311  
 Sakuragi T. 8237  
 Sakurai T. 7308  
 Salac V. 10234  
 Salas J. A. 8135 II  
 Salerno A. 10343  
 Salvinien J. 7656  
 Salwen H. 7217  
 Sammons C. W. 10108 II  
 Samuels B. K. 7940  
 Samuelson E. 10370  
 Sander H. 7575  
 Sandermann W. 10707  
 Sanford R. A. 9307  
 Sannie C. 8249  
 Santos Dias M. D. 9281  
 Šapovalenko S. G. 7070  
 Sarker S. B. 9225  
 Sarmousakis J. N. 7485  
 Sasaki M. 8069  
 Sasin R. 8152 II  
 Sato M. 7347, 7701  
 Satou S. 7218  
 Saubestre E. B. 8899  
 Sauer J. C. 8337  
 Saunders B. G. 8728  
 Savage A. W. 7763  
 Saville A. K. 9613 II  
 Savoca J. I. 9319  
 Savor G. R. 9590  
 Sawers J. J. 9157  
 Sawicki E. 8345  
 Saxena S. C. 7368  
 Sberwin W. Co. 9968  
 Šbrolli P. L. 9822  
 Scartabelli A. 7543, 9938  
 Schachter D. 7872  
 Schade G. 8171  
 Schaefer A. 10540 II  
 Schaeffer 9537  
 Schäfer K. 7385  
 Schäfer O. 8054  
 Schaff R. 9868  
 Schaffler A. 8344  
 Schaschek H. 10039  
 Schatz V. B. 8123 II  
 Schaub R. E. 9677 II  
 Schauenstein E. 8228  
 Schechter M. S. 8246  
 Scheele W. 9759, 9767  
 Scheeline H. W. 10620  
 Scheffler A. 8162  
 Schenck G. O. 7617, 7618  
 Schenk P. 9376  
 Scheuerer A. 9331  
 Schick O. 9493 II  
 Schiedt U. 8250, 8251  
 Schiff H. I. 7169  
 Schiller G. 9462 II  
 Schilling G. H. 9917 II  
 Schillmann E. 7295, 7313  
 Schindler W. 9680 II  
 Schinz H. 8170  
 Schinzel E. 8090  
 Schirmer H. 8731  
 Schlack P. 9884 II  
 Schlenk W. 7923  
 Schlesinger A. H. 8894 II  
 Schlimbach A. 10637 II
- Schlittgen W. 8914  
 Schlubach H. H. 8162  
 Schlumberger H. 9250 II  
 Schmalenbach A. 9240 II  
 Schmeisser M. 7769  
 Schmid E. 9674 II  
 Schmid G. 8310  
 Schmid M. 8014  
 Schmid P. 8786  
 Schmid R. W. 7799  
 Schmidhuber W. 7902  
 Schmidt A. J. 9395 II  
 Schmide C. J. 7989  
 Schmidt A. 10248  
 Schmidt F. L. 9417  
 Schmidt H. W. 9744  
 Schmidtke R. A. 10607  
 Schmiedel L. 10207 II  
 Schmiedt J. 10022  
 Schmitt H. 7824  
 Schmitt J. 8031  
 Schmitt J. M. 8314  
 Schmittinger C. H. 8590  
 Schmitz A. 9709 II  
 Schmitz-Dumont O. 7781  
 Schneider C. 8310  
 Schneider H. C. 10531  
 Schneider H. G. 9387 II  
 Schneider W. G. 7234  
 Schnell S. 8050  
 Schochet M. L. 7531  
 Schoeb E. L. 9650  
 Schoeller W. 9533 II, 9686 II  
 Scholder R. 7782  
 Scholes G. 7625  
 Scholz C. R. 9660 II  
 Scholz H. 9089  
 Scholz W. 9009  
 Scholze H. 8959  
 Schön W. 9557  
 Schöninger W. 8555  
 Schormüller J. 7054  
 Schottky W. 7336  
 Schrack R. A. 8669  
 Schrader H. 9709 II  
 Schreiber R. A. 10290  
 Schröder W. 7622  
 Schubert M. 7158  
 Schuerch C. 8303  
 Schulenburg W. 9620 II  
 Schüller H. 7173  
 Schuler L. 9666 II  
 Schultheis H. 10528 II  
 Schultz F. J. 8805 II  
 Schults W. 7319  
 Schultze-Gebhardt F. 7248, 7392  
 Schulz A. 10302, 10305  
 Schulz G. 9825  
 Schulz G. V. 8263  
 Schulz I. 7795  
 Schulz K. F. 7739  
 Schulz M. E. 10345  
 Schulz O. F. 9519 II  
 Schulze R. 9757  
 Schulze W. 7457  
 Schutzchenko W. 10609  
 Schutzen J. 8694  
 Schütz A. 8729  
 Schütz R. 10420
- Schutze H. G. 9803 II  
 Schwab G. M. 7580  
 Schwab W. 9970 II  
 Schwarz H. 9752  
 Schwarz R. 7772  
 Schwarzenbach G. 7793  
 Schwarzmann M. 7769  
 Schwitzer M. K. 10157  
 Scott A. D. 10192 II  
 Scott G. P. 9771, 9772  
 Scott R. B. 9650  
 Scumpu M. 8906  
 Seaborg G. T. 7403  
 Searcy A. W. 7250  
 Seborg R. M. 9991, 9992  
 Seeger N. V. 9805 II, 9886 II  
 Seeger W. 7090  
 Seel F. 7773  
 Seelmann M. 10327  
 Segal L. 8322  
 Segay A. 9633 II  
 Seguin J. 8080  
 Seher A. 8075  
 Seiden J. 7221  
 Seifert E. 10535 II  
 Seiler K. 7318  
 Sekanina J. 7857  
 Seki J. 8496  
 Sekowski S. 9209  
 Selleck M. E. 8174  
 Semelas A. 9088  
 Semonsky M. 8612  
 Seno N. 8229  
 Senti F. R. 10160  
 Seraphin B. 7317  
 Serini G. 10315  
 Serpinsky V. V. 7102  
 Servigne M. 8024  
 Seshadri T. 8028  
 Sesler E. C. 8944  
 Setalvad J. I. 7998  
 Sevon J. 8809 II  
 Sezerat A. 8339  
 Sfiras J. 9746  
 Shaffer W. H. 7195  
 Shah N. M. 7998  
 Shah S. N. 10154  
 Shanta P. L. 9848  
 Shapiro R. 9451  
 Sharangapani M. V. 8853  
 Sharp P. F. 10488 II  
 Sharp T. M. 9675 II  
 Shatavsky M. 7908  
 Shaw B. L. 8213  
 Shaw J. T. 8038  
 Shaw R. A. 8099  
 Shea H. V. 9319  
 Shearon W. H. 9328  
 Sheehan J. C. 8230  
 Sheehan W. C. 8242  
 Shellenberger J. A. 10304  
 Shellman V. R. 8738  
 Sheppard D. 10341  
 Sheppard D. E. 7113  
 Sheppard J. C. 7600 II  
 Sherif I. I. 7433  
 Sherman J. 8392  
 Shermer H. F. 8964  
 Sherwood P. W. 9289, 9318, 9321, 9323
- Shewan J. M. 10428, 10432  
 Shibata N. 7628  
 Shideler M. E. 8485  
 Shimose I. 7360  
 Shimozawa T. 7220  
 Shimura K. 8229  
 Shinagawa M. 8518  
 Shinn B. M. 10499 II  
 Shirak F. R. 9833  
 Shire W. A. 8775 II  
 Shirley D. A. 8242  
 Shive W. 8210  
 Shogren M. D. 10304  
 Shoolery J. N. 8521  
 Shukla J. S. 10165  
 Sicard A. 7549  
 Sicardi L. 7867  
 Siddiqui S. 9249  
 Sidman J. W. 7179, 7180  
 Siegel S. 7254  
 Siegenthaler E. 10381  
 Siegmund C. W. 10598  
 Sievers U. 9701 II  
 Stewert G. 7594  
 Signer P. 7411  
 Sikorski W. 9001  
 Silika A. 7306  
 Silman H. 8901  
 Silverman G. 10272  
 Silverman L. 8485  
 Simmons W. B. 10007  
 Simon H. 8687  
 Šimonek J. 10603  
 Simonitsch E. 8241  
 Simpson H. C. 7555  
 Simpson H. E. 8958  
 Simpson J. D. 8026  
 Simpson K. 8816  
 Simril L. 10529 II  
 Sims R. J. 10161  
 Sims R. P. A. 9934  
 Singer J. 7259  
 Singh B. 8358  
 Singh M. P. 7545  
 Singh R. P. 8488, 8492  
 Singh S. 8358  
 Singleton W. S. 10156  
 Singwi K. S. 7363  
 Sion H. 7988  
 Sisler H. H. 7498, 8588  
 Sitkiewicz J. 10743  
 Sittig M. 9819  
 Skinner C. G. 8210  
 Skjöld O. 10410  
 Skolnik H. 10020  
 Skowerski M. 8770  
 Skulski M. 8078  
 Slack R. 8089  
 Slagle J. R. 7085  
 Slater N. B. 7510  
 Slawewski T. K. 7381  
 Slouka V. 9339  
 Smart W. L. 8984  
 Smit J. A. 7138  
 Smith A. R. 9578  
 Smith A. W. 7310  
 Smith C. J. B. 10292  
 Smith D. C. C. 8325  
 Smith D. N. 10001  
 Smith E. 7359  
 Smith F. A. 8056

- Smith F. H. 10139  
Smith P. J. 7177, 8087  
Smith G. M. 9077  
Smith G. W. 7707  
Smith H. M. 10159  
Smith J. 8561  
Smith J. T. 10334  
Smith K. J. 8870 II  
Smith L. 10135  
Smith L. H. 8233  
Smith L. W. 8047  
Smith O. H. 9918 II  
Smith R. G. 9968 II  
Smith R. M. 7615  
Smith S. 7196  
Smith S. R. 7518  
Smith T. H. 10028  
Smith W. S. 9169  
Smolenski D. 9626  
Snoddon W. J. 9950  
Snyder A. D. 9770  
Sobanski H. 9101 K  
Sobkowski J. 7675  
Sobue H. 7721, 7722  
Socha J. 8904  
Sognestad P. 10322  
Sokalski Z. 7671  
Sokol H. 9437 II  
Sokol S. J. 9437 II  
Solanki U. V. 9595  
Solecki J. E. 8927 II  
Solich J. 9643  
Soloveichik S. 9460 II  
Somhegyi K. 7595  
Somidevamma G. 8489  
Sommer L. H. 9892 II  
Sommermeyer K. 7398  
Somogyi I. 8791  
Sonder E. 7339  
Sonneborn L. Sons, Inc.  
9411  
Sonnenfeld R. J. 9800 II  
Sordelli D. 7418  
Sorge G. 8577  
Sorm F. 7546  
Sorof S. 7719  
Souch A. E. 7405  
Soula J. 9982 II  
Soule E. C. 10191 II  
Spackman K. G. 7928 II  
Spalding D. B. 10073 II  
Sparr A. E. 9186  
Späth W. 9793  
Speck D. R. 7142, 7143  
Speck S. B. 9893 II  
Spedding P. H. 7409  
Speier J. L. 9896 II  
Sperka G. 7782  
Spero G. B. 9692 II  
Spessard C. I. 9910 II  
Spicer T. S. 9071  
Spielman M. A. 9470 II  
Spiers H. M. 9234  
Spilde O. 10279  
Spindel W. 7410  
Spittgerber A. 9130  
Sprague J. 8009  
Sprung M. M. 9831  
Sreenivasan A. 10451  
Srinivas V. 10572  
Srinivasan R. 8272  
Srivastava G. P. 7228  
Srnsky L. 9090  
Sroog C. E. 8808 II  
Stacey M. 9826  
Stacy C. J. 8266  
Stafford W. L. 9048 II  
Stage D. V. 7729  
Stage H. 10616  
Stahl J. C. 8795  
Stahley E. E. 9779  
Stalcup H. 8623  
Stamcarbon N. V. 9481  
Stamm A. J. 9992  
Standard Oil Co 9408  
Standen J. H. 8881 II  
Stander G. J. 9145  
Standring J. R. 9920 II  
Stănescu N. 8320  
Stannett V. 10042  
Stansby M. E. 10447  
Staple E. 8582  
Staritzky E. 7259  
Starkey T. V. 7735  
Staudinger H. 8316  
Staudinger H. 9702 II  
Stauffer D. 8170  
Stautzenberger A. L.  
9456 II  
Staveley L. A. K. 7462  
Steele E. W. R. 7613  
Stedham M. E. C. 9007  
Steele L. A. 8582  
Steenbjerg F. 7855  
Stefanescu D. 8320  
Stegemann K. 10545  
Steiner H. 8826  
Steiner H. 9261  
Steiner H. M. 9879 II  
Steinitz R. 9022  
Steinkamp G. 9079  
Steinle H. 9356  
Stelle A. M. 10586  
Stelling P. O. 8815  
Stenger V. A. 8506  
Stenhagen E. 8712  
Stenlake J. B. 8198  
Stepan M. 9794 K  
Stephan H. 10297,  
10299, 10301  
Stephen H. 8026  
Stephens C. W. 8317  
Stephenson R. J. 9182  
Steriö P. 10324  
Stevens C. M. 7403  
Stevens R. 10295  
Stevenson R. 8187  
Stewart C. F. 10425  
Stewart W. D. 8881 II  
Steyermack M. 8634  
Stichnoth O. 9526 II  
Stickdorn K. 9520 II  
Stiehler R. D. 9791  
Stimpson R. H. 10478 II  
Stipanits P. 8462 II  
Stirn F. E. 10645 II  
Stocký K. 7080  
Stohr J. A. 8758  
Stokes R. H. 7638  
Stoll W. 9674 II  
Stordy J. J. 9937  
Storey E. B. 9789  
Stout G. J. 10317  
Straat H. W. 8656  
Strach J. 10731  
Strain F. 8869 II, 9806 II  
Strassburg R. W. 9473 II  
Stratton C. H. 9194  
Strauch L. 8557  
Streuli C. A. 8594  
Strickland B. R. 9409 II  
Stross F. H. 7715  
Strudgeon G. 9195  
Strunz H. 7268, 7271  
Stuart F. A. 9439 II  
Stuart H. A. 7734  
Stuart-Webb I. A. 8194  
Studier M. H. 7403  
Stulz W. 9112 II  
Sturgis B. M. 9348  
Subba Rao D. 7756  
Subbarao E. C. 7483  
Subba Rao M. 7870  
Subba Rao V. 10572  
Suchet J. 8993  
Suglii M. 8015  
Suhmann R. 7659  
Sullivan P. 8633  
Sumervell W. N. 10446  
Sundman F. V. 8809 II  
Sun Oil Co. 9445  
Suquet M. 8031  
Surewicz W. 10008  
Surrey A. 8008  
Suryanarayana C. V. 7663  
Süs O. 7964  
Süßenguth O. 9904 II  
Sussman V. 9832  
Sutherland J. A. 9271  
Sutton F. S. 9718 II  
Svach M. 8399  
Svagr V. 9030 K  
Svasta J. 8549 K  
Svec H. J. 7409  
Svedberg H. 10382  
Svejda H. 8395  
Svetlik J. F. 8289  
Swain M. S. 7936  
Swann M. H. 8586  
Swarup S. 7228  
Sweet J. S. 9769  
Sweet T. R. 8490, 8629  
Sweitek G. S. 10539  
Swenson L. K. 10604  
Swern D. 9843  
Swett C. 10401  
Swierszczewska O. 7666  
Swietoslawski W. 7452  
Swift R. E. 10543  
Swindell C. M. 9271  
Sworski T. J. 7623  
Sydnor A. R. 9269  
Sydow E. 7283  
Sylvan E. 10394  
Syme A. C. 8561  
Szabo Z. 9162  
Szabolcs G. 10728  
Szargut J. 10601  
Szarvasi E. 8024  
Szczepanik R. 9224  
Szkolnik M. 8864  
Szmant H. H. 8037  
Szwarc M. 8298  
Szwarc M. M. 98791 II  
Taarland I. 10280  
Tabata Y. 7721, 7722  
Tabouis F. 9627  
Tocvorlan S. 9021  
Taft R. W. 7439  
Taft W. K. 9770-9772  
Tait J. H. 10619  
Takanaka J. 8685  
Takase K. 8069  
Taki K. 8086  
Talamini G. 8277  
Talat A. M. 7231  
Talbot J. H. 7572  
Tallis E. E. 10120 II  
Tamaru K. 7573  
Tamelen E. E. 8221  
Tanaka S. 8573  
Tandy G. H. 7585  
Tanikawa E. 10442  
Tanino K. 8496  
Tannenbaum I. R. 7765  
Tanner C. C. 8882 II  
Tappel A. L. 8589  
Tarassuk N. P. 10344  
Tarbell D. S. 7914  
Tarkow H. 9992  
Tarrant G. T. P. 8740  
Tate F. E. G. 7943  
Tate M. E. 8064  
Tatsuzaki I. 7309  
Tatu H. 9577  
Taub A. 9644  
Taubert A. 10311  
Täufel K. 8166  
Tausent M. 9900 II  
Tausig P. R. 7976  
Tavernier P. 9628, 9629  
Tavora E. 7274  
Taylor A. 10180  
Taylor A. S. 10645 II  
Taylor D. F. 8792  
Taylor J. C. 7321  
Taylor K. M. 9045 II  
Taylor R. 8645  
Taylor R. P. 7619  
Taylor T. I. 7410  
Tejnický B. 9237  
Temme T. 9330  
Templeman B. M. 8572  
TenBroeck T. L. 9796  
Tennyson C. 7268  
Ter Minassian-Saraga L.  
7745  
Terrell R. C. 8122 II  
Teter J. W. 9299  
Teubel J. 8032  
Teufer G. 7260  
Težak B. 7739  
Thacker C. M. 9385 II  
Thaler H. 10245  
Thaler S. 10391, 10403  
Theel E. 7622  
Thees R. 7248  
Theilheimer W. 8118 K  
Thesing J. 8039  
Thems E. R. 8912  
Thinius K. 9964 II  
Thode H. G. 7404  
Thomae G. 7640  
Thomas D. B. 8176  
Thomas H. A. 9155  
Thomas J. R. 8341  
Thomas L. M. 9902 II  
Thomas M. 7497  
Thomas M. C. J. 9700 II  
Thomas R. C. 8255  
Thomas R. G. 9183  
Thomason P. F. 8451  
Thompson S. G. 7402,  
7403  
Thomson A. G. 10270  
Thorne R. P. 7122  
Thorp R. H. 8064  
Thorvaldson T. 9099  
Thrush B. A. 7606  
Thümmeler W. 9964 II  
Thyagarajan B. S. 8201  
Tickner A. 9734  
Tiedema T. J. 7246  
Timm J. A. 7106  
Tino Y. 7347  
Tiruvenganna Rao P.  
7175, 7176  
Tisler M. 8579  
Tkaciuk L. G. 7830  
Tobio J. M. 9058  
Tobolsky A. V. 8281  
Tod H. 8816  
Todd A. R. 8217  
Toeldte W. 9951  
Toeplitz T. 9457 II  
Tomasian E. 10281  
Tomassi W. 7666  
Tombs N. C. 9033  
Tomiumi M. 9414 II  
Tomlinson R. C. 8727  
Tommla E. 7493  
Tonbridge J. H. 8814 II  
Tonutti E. 9533  
Torbagyi-Novak L. 10309  
Toropov N. A. 9100 K  
Torpey W. N. 9189  
Torssell H. 10365  
Totzek F. 9247 II  
Touchin H. R. 9947  
Toullec L. 9839  
Touraine R. G. 10723  
Tourte J. 7642  
Townend C. B. 9192  
Townend F. S. 8783 II  
Townley V. H. 10339  
Trantina O. 10003  
Traverso G. 7978  
Treedman R. W. 8574  
Trementozzi Q. A.  
10103 II  
Treverso J. J. 8079  
Trevett M. E. 8207  
Trevissoli C. 7435, 10628  
Treybal R. E. 10621  
Trischmann H. G. 9490 II  
Tripathi J. B. P. 7768  
Trojna M. 7924  
Tröltzsch G. 10173  
Tronson J. L. 9784  
Trosch C. J. 9041 II  
Trotter F. J. 8774 II  
Trotter P. W. 8871 II,  
8872 II  
Trout G. M. 10384, 10385  
Trillek J. 7107  
Trueblood K. N. 7243



- Trumbore C. N. 7627  
Truter M. R. 7280  
Trzebiatowski W. 7252, 8548  
Trzesinski P. 10441  
Tscherep J. L. 9074  
Tsuboi E. 10067  
Tuck D. G. 7629  
Tuck J. L. 8663  
Tuites D. E. 8175  
Tupa R. C. 9352  
Turnbull J. H. 8107  
Turner A. G. 9675 II  
Turner E. E. 8036  
Turner J. H. W. 9931  
Turton C. N. 7413  
Tuzson J. 8614  
Tveda M. 9575  
Tyson F. T. 8038
- U
- Ubbelohde A. R. 8708  
Udupa H. V. K. 8710  
Udy D. C. 8662  
Ueberreiter K. 8292, 8577  
Uhle F. C. 8224  
Ulex G. 9640  
Ulrich J. C. 10037  
Umatlatter H. 9374  
Ungar J. 8514  
Uotila H. 10390  
Updegraff N. C. 9287  
Uraneck C. A. 9800 II  
Urban H. 7434  
Urban M. 10631  
Ursprung J. J. 8177  
Utermark W. 8120 K  
Uytendhoef A. 10725
- V
- Vach S. 9648  
Vachtl J. 7850  
Vaganay J. 9627  
Valenta Z. 8204  
Vamos E. 9320  
Van Bemst A. 7474  
Vance E. 8296  
Vancura M. 10234  
Vande Meer W. 10041  
Vandenbelt J. M. 9650  
Van Horne B. H. 7215  
Vaničková E. 8615  
Van Kranendonk J. 7348  
Van Patten M. D. 10046  
Van Tiggelen A. 7525  
Van Wazer J. R. 8521  
Van Wonerghem J. 7525  
Vargas Romero A. 10148  
Vasatko J. 9106 II  
Vaslow F. 7415  
Vatrasova Z. 10704  
Vaughan G. A. 7716  
Vawser E. L. 10423  
Vegezzi G. 10240  
Vegter H. J. 10210 II  
Velde H. 9476 II  
Velickovic D. 9253  
Velluz L. 8222  
Venanzi L. M. 7161  
Venet A. M. 7465
- Venkataraman R. 10451  
Venkatasubramanian G. B. 8028  
Venkatesan V. K. 7663  
Venugopalan M. 7527, 7806  
Verdejo Vivas G. 10174  
Verdol J. A. 8126 II  
Verma M. R. 8478  
Vernhet S. 7868  
Verzele M. 7988  
Verzele M. 8625  
Vessey E. 7886  
Vessiere M. 7949  
Vialard-Goudou A. 7866  
Vicari C. 8613  
Vie G. 8947  
Viehl K. 9127  
Viéles P. 8080  
Vigliani E. 10685  
Vilim O. 7446  
Vilkas E. 8234  
Villa H. 7574  
Villaamil Iglesias J. M. 9357  
Vink A. B. 10493  
Vinson L. J. 10169  
Vioque A. 10149  
Vironnaud L. 9065  
Vishnu 7529, 8355  
Viste R. 8700  
Visvanathan S. 7363  
Viswanathan A. 7093  
Viswanathan S. 7311  
Vitagliano V. 7637  
Vivian D. L. 8068  
Vix H. L. E. 10130  
Vodar B. 7140  
Vogel K. 10554  
Vogelsang D. 9515 II  
Vogler J. T. 9179  
Vogler K. 7922  
Vogt H. 9641  
Voigt D. 7761  
Voigt J. 10225  
Von Bergen J. M. 10010  
Voorhees H. R. 10552  
Vorter F. 8823  
Vosatka V. 9030 K  
Vrbaski T. 7804  
Vries G. 8379  
Vyskocil J. 10686
- W
- Wachowiak T. 9001  
Waclawik J. 8418 K  
Waechter K. H. 7398  
Waelisch H. 8223  
Wagemaker J. 10732  
Wagner A. 7107  
Wahl A. J. 9161  
Walbel H. 9526 II  
Wainer E. 8800 II  
Walt S. C. 7512  
Walba H. 7652  
Walborsky H. M. 7959, 8112  
Waline C. M. 10500 II  
Walker A. T. 8863  
Walker G. N. 8002  
Walker H. A. 9512 II
- Walker N. H. 10228  
Walle J. 8157  
Walt N. T. 8652  
Walter L. 10275, 10669  
Walter P. 10069 II  
Walters G. K. 7387  
Walther O. 10644 II  
Waltmann E. 9482 II  
Wanless R. K. 7404  
Wannagat U. 7772  
Warburg O. 7622  
Ward F. 10120 II  
Ward M. 7792  
Ward P. 9191  
Ward T. L. 10156  
Warner P. E. 10571  
Warnock R. H. 10034  
Wartlsteiner H. 9713 II  
Wartman L. H. 9847  
Waser J. 7256  
Waszak S. 8418 K  
Watanabe K. 7171  
Waterman H. I. 8957  
Watorski K. 10702  
Watson F. J. 9435 II  
Watson W. F. 7537  
Watt I. C. 7535  
Watt J. J. 9368  
Watts H. V. 8692  
Watts S. O. 8623  
Watts P. S. 10423  
Weatherbee C. 8317  
Webb J. S. 9670 II  
Webb R. J. 8645  
Webb W. L. 7748  
Weber F. 9567, 10075  
Weber H. 9050 II  
Weber H. S. 7540  
Weber K. L. 10170  
Weber R. 7277  
Webster A. 10082  
Wedemeyer K. 8885 II  
Wee J. C. V. 9492 II  
Wegener K. H. 10327  
Wegener W. 10088  
Wegler D. 10504  
Weglowski S. 7252  
Weidenheimer J. F. 9693 II  
Weikart J. 9389 II  
Weil D. J. 8586  
Weiner J. 10019  
Weinstock B. 7342, 7766  
Weinstock J. 7917  
Weinstock K. V. 9769  
Weintraub A. 8195  
Weir R. J. 8735  
Weisberg H. 10102 II  
Weiser H. J. 8524  
Weisert E. D. 8391  
Weiss E. 7264—7266  
Weiss J. 7625  
Weißbach K. 9474 II  
Weissl G. 10000  
Weist M. 9499 II  
Welch G. A. 7792  
Welches F. 10300  
Welsh H. L. 7214  
Welzel G. 8051, 8316  
Wendlandt R. 9483 II, 9484 II  
Wendlandt W. W. 7085
- Wenis E. 8056  
Wenner W. 9514 II  
Werner A. E. 7091  
Wesley W. K. 8849  
Wesolowska W. 10045  
Wessely F. 8090  
Westbrook F. A. 10737  
Wester J. L. 8807 II  
Westerboer I. 7747  
Westerhoff H. 9416 II  
Westfahl J. C. 7971  
Westman L. 7996  
Weston R. F. 9165  
Westö G. 8053  
Westphal O. 9658 II  
Wetter F. 9446 II  
Weychert S. 8732  
Weyde E. 9724 II  
Wharton G. W. 9372  
Wheeler E. S. 7975  
Whelan M. 9838  
Whistler R. L. 8161  
White D. M. 8221  
White H. G. 10530 II  
White H. J. 10580  
Whitehead C. W. 8079  
Whiting M. C. 8213  
Whitnack G. C. 8581  
Whittakev A. G. 7448  
Whyte D. D. 10181  
Wiberley S. E. 7202  
Wickenden L. 9394  
Wickert K. 10542  
Wickström A. 8164  
Wiebe L. P. 9977  
Wiener R. N. 7207  
Wiesner K. 8204  
Wijk D. J. 9820  
Wijnen M. H. J. 7609  
Wild E. H. 8055  
Wildman W. C. 8205  
Wiley R. H. 8313, 8314  
Wilgen J. 10411  
Wilk I. J. 9470 II  
Wilkenfeldt J. W. 8634  
Wilkins A. A. 10735  
Wilkinson A. 7943  
Wilkinson P. G. 7178  
Willems J. 7957  
Willersinn C. H. 8039  
Willersinn H. 7532  
Willett N. J. 10322  
Williams A. L. 8034  
Williams G. C. 7555  
Williams J. L. 9821  
Williams L. 8819 II  
Williams R. E. 8199  
Willich R. K. 10136  
Willig E. 9297  
Willis C. P. 8540  
Willis R. L. 10171  
Wilmarth W. K. 7783  
Wilmot P. D. 8680  
Wilson C. L. 9917 II  
Wilson J. D. C. 8337  
Winkle M. 9366  
Winkler F. 9245 II  
Winkler H. 9808 II  
Winkler S. 10391, 10403  
Winsauer W. 10371  
Winklemann D. 7674  
Winsberg L. 7417
- Winstein S. 7908  
Winter E. O. 7659  
Winterfeld K. 8065  
Winter-Klein A. 8963  
Wintersberger K. 9970 II  
Wirshing R. J. 10558  
Wirth H. E. 7229  
Wise H. 7551, 7554  
Wise R. M. 8149 II  
Wise W. M. 8420 II  
Wissmann W. 8686  
Witnauer L. P. 9843  
Wittmann G. 10040  
Wittmoser A. 8547  
Wittrock H. H. 10532  
Witzel S. A. 10351  
Wleugel J. 8930 II  
Włodek S. 9124  
Wobser R. 8751  
Woelm M. 9701 II  
Wolf A. 7593  
Wolf E. 9482 II  
Wolf W. 9050 II  
Wolfgang R. 7413  
Wolfm from M. L. 8606  
Wolinski L. E. 9921 II  
Wolkowitz H. 8604  
Wolter G. 8085  
Wood B. J. 7551  
Wood K. R. 10285  
Wood L. 10100  
Wood R. I. 9763  
Woodard G. T. 8854  
Woodhead J. L. 8458  
Woodward E. R. 9137  
Woodward L. A. 7213  
Wooldford M. H. 8628  
Work P. L. 8394  
Wormser Y. 7801  
Wörner G. 10005  
Worthen E. P. 10642 II  
Wotiz J. H. 8091  
Wotschke J. 8797  
Wrigge F. W. 8931  
Wright B. C. 9939  
Wright B. R. 9203 II  
Wright J. R. 9498 II  
Wright L. F. 8819 II  
Wrinkel W. 8043  
Wroten W. L. 9023  
Würz A. 9574  
Wyard S. J. 8695  
Wyld G. E. A. 8382  
Wyllie H. A. 8688
- X
- Xander P. A. 10485 II, 10486 II
- Y
- Yager W. A. 7349  
Yamaguchi S. 7776  
Yamashita Y. 10675  
Yamazaki M. 7155  
Yanagasa T. 7682  
Yang Wen-chen 7646  
Yankwich P. E. 7546, 7630  
Yarham O. L. 9362  
Yarnall W. A. 8115  
Yasuda S. K. 8359

Асторский указатель

Yatsiv S. 7181  
Yokozaawa Y. 7309  
Yoshida S. 7628  
Yeshikawa Y. 7170  
Yagimori A. 7290  
Young A. J. 10647  
Young E. M. 7719  
Young J. E. 7389,  
5581  
Young J. P. 8423 II  
Yvernault T. 7376

Z

Zablovskis E. 7335  
Zacherl K. M. 7061  
Zagrodzki S. 10366  
Zahn H. 8227  
Zahn H. 10504  
Zahnstecher L. W. 9315  
Zahradnik R. 7696  
Zajic B. 10284  
Zak L. 7816

Zak T. 8904  
Zaorska H. 10366  
Zareba Z. 10200  
Zausznica A. 9599  
Zavarin E. 9988  
Zdarsky J. 7924  
Zehden W. 8647  
Zehner J. M. 8490  
Zeilingner A. 10358  
Zelger C. 9086  
Zelikoff M. 7610

Zelnick R. 8209  
Zeromski Z. 10397  
Zhavoronkov N. M. 7103  
Ziegenbein W. 8344  
Ziegler K. 9500  
Zienert G. 9904  
Zieren A. 8778  
Zifferero M. 7418  
Zilverschoon C. J. 8694  
Zimmer J. C. 9451 II  
Zimmermann J. 8443

Zinkel H. 7944  
Zirinsky S. 7304  
Zmerli A. 7192  
Zobel H. F. 10160  
Zobell C. E. 9244 II  
Zobrist F. 8170  
Zurlo N. 10685  
Zvonicek J. 10460  
Zweifel E. 8170  
Zweig S. 9849  
Zwilmeyer F. 9532 II

შაჰიკი 4. 4. 9197

პავენიძე დ. 8991  
ცეცხლაძე თ. 8911

ყიფიანი რ. 9275  
შეზარალი ე. 8911

უნგაიძე ე. 9275  
მელიქაძე ლ. 10245

გრძელიშვილი მ. 10242  
ბალაძე ვ. 10242

აგლაძე რ. 9275

丁緒賢 8363  
三井啓策 9276  
三木知憲 7530  
三田幸太郎 9303  
三浦查次郎 9129  
三浦倫義 9804  
三原義秋 10672 II  
三增節雄 8301  
下飯坂潤三 8716  
中川正澄 7898  
中川俊夫 9645  
中川澄男 9054  
中西正喜 9554  
中西喜次 10155  
中牟田昌治 9804  
中島邦夫 8005  
中島常生 8505  
中野立彦 8046  
中野操子 9742  
中笠邦夫 8388, 8389  
中堂昭 9115 II  
久保内良彦 8302  
重松恒信 8491  
井上良彦 10562  
井上博 8580  
井田直美 10687  
市川良正 9342  
市村孝 9280  
市原重男 8920 II,  
8921 II  
人長有平 8005  
今井弘 8470  
今井琢也 8546  
今井清和 8297  
今村吉水 10687  
今枝一男 8556  
仁木榮次 8387  
伊藤利彦 10680 II  
伊藤卓嗣 8530  
伊藤正弘 9776  
伊藤昌英 8617  
伊藤昭三 10483 II  
伊藤博夫 8271  
佐竹一夫 7714  
佐佐木一雄 7953  
佐々木周郁 9554  
佐藤正雄 8301

佐藤武彦 8408, 8559  
佐藤昭雄 10325  
内田俊一 8780 R  
内田賢雄 9344  
八木大一 8529  
出原正孝 8603  
刘家驥 7076  
劉樹楷 10199  
加頭宏 10681 II  
加藤正夫 8353  
加藤拜郎 10433, 10440  
功刀泰碩 9311  
助野敏雄 9309  
務台藏人 10215, 10219  
北川豊吉 8356, 8491  
北川徹三 8536, 8515,  
8568, 8575  
北原三郎 8406  
北原新哉 8603  
眞鍋修 8603  
千葉善陸 7522  
原田重三 10079  
原田長雄 7634  
原伸宜 9303  
原澤四郎 8378  
及川智正 8495  
古賀職 9773  
古澤米正 9777  
吉川光一 8487  
吉川貞治 8408  
吉田茂 8215  
吉田幸人 8535  
吉田善一 8074  
吉村修 8924 II  
吉村長藏 8494  
吉廣由彌 8007  
周大維 8469  
周維奎 7045  
品川陸明 8385, 8390  
國澤新太郎 9788  
園靖之助 8302  
土山靖 7948  
土屋敦彦 9306  
土橋正二 8961  
坂井渡 7723  
坂本隆 8378  
垣花秀武 8463

堀井正雄 9115 II  
堀内一彌 10687  
堀田一雄 8721  
堀省一郎 9108 II  
増野和平 9105 II  
増澤貞一 9840  
庄司重敏 9775, 9783  
大山剛吉 9229  
大内公耳 7391  
大内重男 9775, 9783  
大北熊一 9316  
大石行理 8939  
大和田國夫 10687  
大森三三 8626  
大藤齋 8810 II  
天笠正孝 7934  
天野想 8354  
奥野久輝 8483  
奥正巳 9559  
奥田光夫 8596  
妹尾四郎 8226  
妻達喬 8208  
孝傳立夫 C. A. 9560  
孫淑英 8466  
安田和夫 8393  
安田良一 8074  
安永宗一郎 10677 II  
安江政一 7995  
安東新午 9258  
宗行龍之祐 9645  
宮本弘 7661  
宮地清一 9810 II  
宮岡宇一郎 9555  
宮津隆 8559  
宮崎雄一郎 8951  
宮澤辰雄 7205  
富田剛守 9049 II  
富田眞雄 8046  
富永恒吉 9776  
富樫繁太郎 8546  
實裕三 8018  
小山明 10570 II  
小川勝 9345  
小方芳郎 7948  
小田良平 8074  
小王數信 8348  
小泉正天 7194

小泉英 7661  
小池久 8383  
小林四郎 10671 II  
小林晴巳 8315  
小林義隆 8515, 8536, 8568,  
8571, 8575  
小松茂 9276  
小笠原長 10671 II  
小宮英俊 8018  
小柳尚行 8007  
小野益男 8432  
小島彌一 9572  
小幡幸子 8539  
小澤均 7714  
山口喜久男 7522  
山田文男 9324  
山田幸孝 10313  
山田豊 10680 II  
山本連 8302  
山本恒太郎 9107 II  
山本勇麓 8491  
山田祥一郎 7757  
山本俊夫 8486  
山本達郎 8353  
山本信一 10483 II  
山本繁夫 8695  
山崎一雄 8463  
山崎長孝 10483 II  
岩垣智恵子 10282  
岩倉義男 8301  
岡田嘉信 8413  
岡好良 8500  
岸川猛 8569  
島誠 7846  
島内武彦 8257  
川口輝夫 9103 R  
川村保博 8505  
川瀬義和 9259  
常富榮一 9207 II  
平山健三 7190  
平木俊章 8505  
平井英二 9054  
平井健太郎 8046  
平岡いさ 8568  
平野弘 8216  
幸野憲二 1031  
廣瀬良男 8007

建林賢司 9766  
弓削三郎 10437  
張君賢 7075  
張璣 7045  
後藤英一 10675 II, 10676  
後藤禮典 8046  
恆琬 8502  
新川保太郎 10476 II  
新良宏一郎 8487  
新聞彌一郎 9639  
日引重幸 10429  
日高毅 10681 II  
早川豊彦 7362  
早野末查 8378  
星野芳夫 8530  
有馬達雄 8439  
木下彌兵衛 8383, 8587  
木村作治郎 9276  
木村欣一 10457  
木佐貫恭男 9054  
木越邦 8497  
本田英昌 7391  
本田雅健 8381, 8483  
本庄登六 10681 II  
朱定彝 8110  
朱輞英 8363  
村上惠一 9108 II  
村田順弘 8997  
李晃 8471  
李顯曾 8510  
林茂 9260  
林茂助 8018  
林勝一 9049 II  
林勝哉 9554  
林邊禮一 8580  
松下爲隆 10066  
松本昌一 8297  
松本祐太郎 8569  
松本龍太郎 9311  
松浦二郎 8380  
松原義治 8167, 8168  
松崎清一郎 9583  
柿原幸二 8690  
柴田三郎 9163  
栗田悦郎 7530  
桃木弘三 8439  
柳瀬敏郎 9583

梶井雅一郎 8585	清水昭二 8271	石原宏 8596	荒木峻 8403	關治助 8496
梁華 10201	清水卓三 8794	石崎猛雄 8315	菊池誠 7351	阿部渡 8545
曹金鴻 8591, 8649	清水融 9555	石野俊夫 8757	藤川福二郎 8005	陶汝霖 8510
森芳弘 8463	清田壽 8486	石塚亘 8215	藤井傳 8005	陳篤生 7074
森下宗司 8721	深田榮一 8295	石森富太郎 8444, 8460	藤田穆 8007	隅谷信三 10678
森山繁隆 8587	深間内久雄 8539	石森達二郎 8483	藤田榮一 8046	雨宮登三 9204
森川清 9309	渡邊治昭 8302	石橋雅義 8373, 8491, 8419	藤井光藏 9061	韓維屏 8374
森田稔 8167	渡邊誠一 9840	石橋喜代司 8538	藤田光 8599, 8600	須藤惠美子 8371
植田賢一 9773	渡秀雄 8461	旋醉 7723	藤吉次英 10680	飯吉和子 8539
植村治 9342	湯騰漢 8591, 8649	神林三男 10277	盧湧泉 8591, 9649	飯村富士郎 8400
植村次郎 9115 II	潮田豊治 8924 II	神原周 9316	衣巻豊輔 9639	飯島秀雄 9342
楊靜勳 8474	濱名政和 8048	福村成一 10687	袁志豪 7084	飯島康司 10434
橫瀬武正 8529	濱野義光 8939	福島一正 10665	袁秀順 8441	飯島雄二 8509, 8627
橫山武 10483 II	片岡眞一 9742	福島健重 9280	谷口繁 9651	高小霞 8502
橋本節夫 10665	牛込幸一 9049 II	程賓西 7662	谷野幸一 10434	高木智雄 9309
檜山八郎 8603	牟田口元堂 8397	稻葉哲雄 9336	賈振國 8441	高田成夫 8495
櫻井善三郎 9284	牧村讓治 10276	稻垣勝 8806	赤羽政亮 8437	高田勇 10687
武井信典 8512	猿橋勝子 8410	穂積啓一郎 8556	速水謙 8537	高本進 8368
武谷清昭 8353	王君仁 8441	章劍皓 7088	遠藤明太郎 9582, 9584	高垣文利 9572
武野正三 7424	甘露寺泰雄 8425	竹井誠 10430	遠藤照雄 9766	高原篤夫 9651
武者宗一郎 8356	田上豊助 8504	竹田津富次 8442	鄭絲和 7081, 7082, 7087	高島良正 8460
武藤榮 9817	田中郁三 7608	笠原福治 10307	鄭維羣 8414	高橋千里 10435
民門隆 8301	田中親房 8437	筒井天尊 8373	鄭用熙 8349	高橋武雄 8387
江上一郎 8440	田中悅男 10687	篠田作衛 8408	野口昭雄 9309	高橋豊雄 10430
江見浩一 8537	田村英雄 8757	篠原功 8411	塚口長次 9025	鮎澤三郎 8500
池邊清 9303	田伏正之 8491, 8519	米准興 7083	野村祐次郎 8000	鳥居鉄也 8400
波多江一八郎 8444	田邊脩 10215	紀育禮 8110	野崎亨 8476	鹽見成子 10155
河野和夫 9336	町山忠弘 10216	細田正 8440	鈴木正臣 9207	鹿島次郎 8393
河嶋千尋 8997	益子安 8425	細田廣 8432	鈴木尚子 8627	麻生清 10325
津本和平 8924 II	目武雄 8226	胡璧 8110	鈴木尚彦 8596	黃蔚青 7078
津村宗治 9115 II	矢吹萬壽 10672 II	胡蔭華 8466, 8474	鈴木重成 8271	黒田六郎 7322
津山哲郎 7723	矢島聖使 8390	舟田渡 9336	鈴木信一 9111	鹽形 8363
清水亘 10429	石川延男 8018	船久保英一 8569	鈴木進 7777	鹽島雲 7045
清水周 9559	石井隆一郎 10282	若林昭二 8167	鈴木達雄 8617	フリツヅリ ーネウエーヒ 10674 II
			長谷川博 9777	

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

Abbott Labs 9470	Ansul Chemical Co. 10753	British Celanese Ltd 9618, 10106	Chemische Werke Albert 9974, 10492
Accumulatoren-Fabrik Akt. Ges. 8916-8918	Armour and Co. 9883, 10499	British Petroleum Co. Ltd 9392, 9393, 9399, 9405, 9406, 9415	Chemische Werke Huls G. m. b. H. 9446, 9474
Agfa Akt. Ges. für photofabrication 9724	Asta-Werke Akt. Ges. Chemische Fabrik 9515	Bruce E. L. Co. 9978	Ciba Akt. Ges. 9527, 9540, 9606, 9623, 9660, 9676, 9963
Akt. Ges. für Unternehmungen der Eisen und Stahlindustrie 10533	Atlas Powder Co. 10189	Burijisuton Taya Kabushiki Kaisha 9817	Cie Française des Matières Colorantes 9546, 9610, 9611, 9908
Algemene Kunstzijde Unie N.V. 10070, 10115	Australian Paper Manufacture of Paper 10074	California Research Corp. 9431, 9436, 9439, 9498, 9510	Cie Française Thomson-Houston 10537
Allied Chemical & Dye Corp. 9497	Badische Anilin & Soda-Fabrik Akt. Ges. 8889, 8892, 9245, 9428, 9440, 9457, 9462, 9464, 9467, 9472, 9485, 9490, 9491, 9493, 9503, 9526, 9542, 9696, 9909, 9970	Canadian Breweries Ltd 10266	Clayton Manufacturing Co. 9202
Alpenländischer Zentralverein zur Förderung schöpferischen Schaffens und Hanns Wartlsteiner 9713	Bakelite Ges. m. b. H. 9904	Canadian General Electric Co. 9889	Clevite Corp. 9040
Aluminium Lab. Ltd 8936	Ballester Akt. Ges. 10526	Canadian Kodak Co. Ltd 9872	Columbia-Southern Chemical Corp. 8869, 9806
American Celanese Corp. 10122, 10123	Benckiser J. A. G. m. b. H. Chemische Fabrik 9614	Canadian Westinghouse Co. Ltd 10538	Comptoir des Textiles Artificiels 10112
American Cyanamid Co. 9488, 9670, 9677, 9693, 9708, 9882, 10645	Bendix Aviation Corp. 9808	Carbon G. m. b. H. & Co 10205	Consolidated Mining & Smelting Co. of Canada Ltd 8819
American Home Products Corp. 10475	Best Foods, Inc. 10183	Carrelage du Maroc 9113	Copeman Laboratories Ltd 10073
American Oil Co. 10643	Bethlehem Steel Co. 10642	Carrelages Centre et Bretagne 9116	Corn Products Refining Co. 10204
Anemostat Corp. of America 10755	Bobbing Akt. Ges. für Textil-Faser 9884	Cassella Farbwerke Mainkur Akt. Ges. 9913	Courtaulds Ltd 10113, 10118, 10120
Anorgana G. m. b. H. 8896, 9480	Boehringer C. F. & Soehne G. m. b. H. 9702	Chemische Fabrik Kalk G. m. b. H. 8823	Crosfield & Sons Ltd 10491
	Boehringer C. H. Sohn 9683	Chemische Verwertungs Ges. Oberhausen m. b. H. 9465, 9466	Crowley H. L. & Co 9042
	Boots Pure Drug Co. Ltd 8893		Dade Reagents Inc. 9704
	Bradford Dyers' Association Ltd 9621		
	Bristol Labs., Inc. 9699		



- Dayton Rubber Co. 9813  
Dehydtag Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H. 9520  
Deutsche Gold-und Silberscheidanstalt vorm. Roessler 3781, 9039, 9450, 9484, 9620, 9861, 9862  
Deutsche Hydrierwerke Akt. Ges. 9455  
Deutsche Magnesit Akt. Ges. 9973  
Deutsche Rhodiaceat Akt. Ges. 10107  
Dewey and Almy Chemical Cny. 8915  
Diamond Alkali Co. 8798  
Distillers Co. Ltd 8814, 9603  
Doheckmun Co. 9914  
Dominion Rubber Co. Ltd 9473, 9809, 9918  
Dorr Co. 10639  
Dow Chemical Co. 8877, 9492, 9865, 9876  
Dow Corning Corp. 9518, 9617, 9890, 9892, 9896, 10524  
Dreyfus C. 9456, 9468, 10108  
Dunlop Rubber Cny Ltd 9797  
Du Pont de Nemours E. I. & Co. 8808, 8820, 8923, 9246, 9504, 9525, 9532, 9613, 9659, 9732, 9863, 9877, 9891, 9893, 9921, 9897, 10105, 10111, 10529  
Dynamit Akt. Ges. vormals Alfred Nobel & Co. 10069  
Edeleanu G. m. b. H. 9416  
Elektrokemisk A/S 8930  
Emery Inds., Inc. 9475  
Engineering Co. 9961  
Esso Research and Engineering Co. 9389, 9410, 9413, 9423  
Esso Standard Soc. Anon Francaise 9419  
Etat Francais 8784  
Ethyl Corp. 8871, 8872, 9458, 9494, 9505  
Ets Pannel & Flipe 9815  
Farbenfabriken Bayer Akt. Ges. 8885, 9502, 9541, 9612, 9662, 9679, 9728, 9874, 9888, 9898, 9980, 10523, 10528  
Farbenfabrik Wolfen V. E. B. 8925, 9539  
Farbwerke Hoechst Akt. Ges. vormals Meister Lucius & Brünig 9110, 9495, 9513, 9519, 9544, 9657, 9673, 9694, 9868, 9966, 10540  
Felten & Guilleaume Carlswerk Akt. Ges. 9816  
Ferner R. Y. Co. Inc. 8670  
Ferrosan AB. 9654  
Filt Forniture Industriali Lavorazioni Techniche 9798  
Firma Lechler P. 9967  
Firma Still C. 9241  
Firma Woelm M. 9701  
Flugfunk-Forschungsinstitut Oberpfaffenhofen e. V. 9037  
Foremost Dairies Inc. 10488  
Freudenberg C. Kommanditgesellschaft aur Aktien 9814  
Geigy J. R. Akt. Ges. 8890, 9674, 9680  
Gelsenkirchener Bergwerks-Aktien Ges. 9250  
General Aniline & Film Corp. 9548, 9731, 9986  
General Cigar Co. 10496  
General Electric Co. 8922, 8949, 9033, 10752  
General Mills, Inc. 9529  
Ges. für Linde's Eismaschinen Akt. Ges. 9118, 9453  
Glaxo Lab., Inc. 9682  
Godfrey L. Cabot Inc. 9421  
Goldschmidt T. Akt. Ges. 9420, 9709  
Goodrich B. F. Co. 8881, 9866, 9867, 9875  
Goodyear Tire & Rubber Co. 9805, 9807  
Gulf Research & Development Co. 9424  
Hartung C. 10185  
Hawley Engineering Corp. 9203  
Heberlein Patent Corp. 9482  
Heinz H. J. Co. 10478  
Heinz Lohmann 10535  
Henkel & Cie. Ges. 9906  
Heraeus W. C. Ges. 9861, 9862  
Herbst K. & Co. vorm. Herberts O. L. 9984  
Hercules Powder Co. 9712, 8878  
Hilfsgemeinschaft zur Linderung der Not 9533  
Hiram Walker & Sons Inc. 10263  
Hiroshima gomu kogyo Kabushiki Kaisha 9810  
Hoffman A. & Co. Inc. 9624  
Hoffman-La-Roche & Co. Akt. Ges. 9514, 9681  
Hooker Electrochemical Co. 8870, 9501  
Horizons Inc. 8800  
Huntington Heberlern & Co. Ltd 8774  
I. G. Farbenindustrie Akt. Ges. „In Auflösung“ 9472  
Ilford Ltd 9545  
Imperial Chemical Industries Ltd 8868, 8882, 9547, 9668, 9871, 10099, 10100, 10125, 10530  
Imperial Trust for the Encouragement of Scientific & Industrial Research 8752  
Indiana Steel & Wire Co. 8929  
Ingeburg Löhers, Helvi Löhers, Ingolf-Günther Löhers 8874  
Institute of Gas Technology 9384, 9388  
Institut des Fruits et Agrumes Coloniaux 8884  
Institut International Financier 9903  
Interchemical Corp. 9899  
Internationale Gas.-Russ Akt. Ges. 9422  
International Polaroid Corp. 9725, 9729, 9730  
Johns-Manville Corp. 9048  
Johnson A. & Co. 8935  
Josam Manufacturing Co. 9205  
Kabushiki Kaisha Denkishiki Kagaku Keiki Kenkyusho 10676  
Kabushiki Kaisha Hitachi Seisakusho 9804  
Kabushiki Kaisha Takata Oruminiumu Seisakusho 8924  
Kabushiki Kaisha Yamamoto Dairiseki Kogyosho 9107  
Kali-Chmil Akt. Ges. 8786, 9684  
Kalle & Co. Akt. Ges. 9901  
Kashiwano Sekkal Kogyo Kabushiki Kaisha 9105  
Keever Starch Co. 9902  
Klöckner-Humboldt Deutz Akt. Ges. 9208  
Knoll Akt. Ges. 9487, 9666  
Kodak Ltd 9715, 9716, 9720, 9721, 9723  
Kodak-Pathé 9717  
Kodak Pty. Ltd 9719  
Kogyo Cijutsu Incho 9207  
Koninklijke Fabrieken Telen & Zoon N. V. 9972  
Koppers Co., Inc. 8802, 9247, 9880  
Koppers H. G. m. b. H. 9043, 9240, 9426  
Lab. Zundel Joliet & Cie, et Henri Joliet 8888  
L'Alimentation Equilibree 9686  
Laporte Chemicals Ltd 9521, 9522  
Lewis Berger and Sons Ltd 9870  
Lignes Télégraphiques et Téléphoniques 10534  
Linoleum Mfg Cny Ltd 9976  
Londat Aetz Fabric Co. 10102  
Lorillard Co. 10497  
Løvens kemiske Fabrik Ved A. 9695  
Low Temperature Carbonisation Ltd 9242  
Lurgi Gesellschaft Für Warmetechnik m. b. H. 9454  
Maatschappij voor Kolenbewerking Stamicarbon N. V. 10210  
Magno-Werk G. m. b. H. 9201  
Mallinckrodt Chemical Works 9449  
Maruzen Petroleum Oil Co. 9414  
Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg Akt. Ges. 9032, 10646, 10637  
Mason & Sons Ltd E. N. 9718  
Mathieson Alkali Works 8883  
Mathieson Chemical Corp. 10191  
May and Baker Ltd 9667  
Merck & Co., Inc. 9664, 9688, 9697  
Metallgesellschaft Akt. Ges. 8801, 9496, 10188, 10640  
Milprint, Inc. 10498  
Mitsubishi Chemical Industries Co. 9705  
Monsanto Chemical Co. 8894, 8897, 9433, 9469, 9478, 9622, 9811, 9907, 9912, 10103  
Morgan Crucible Co. Ltd 9034  
Naphtol-Chemie Offenbach 9609  
National Lead Co. 8804, 8805  
National Research Development Corp. 9895, 10490  
Nihon Denki Kagaku Kabushiki Kaisha 10570  
Nihon Keikinzoku Kabushiki Kaisha 8920, 8921  
Nissan Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha 10681  
Nordmark-Werke G. m. b. H. 9671  
Norwich Pharmacal Co. 8891  
Novo Terapeutisk Lab. Aktieselskab 9687  
N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij 9386, 9443, 9434, 9977  
N. V. Maatschappij tot Exploitatie van Uitvindingen 8919  
N. V. Octrooien-Maatschappij Activit 10209  
N. V. Onderzoekingsinstituut Research 10114  
N. V. Philips Gloeilampen-Fabrieken 10536  
N. V., W. A. Scholten's Chemische Fabrieken 10211, 10212  
Oelwerke Noury & van der Lande G. m. b. H. 9685  
Olin Industries Inc. 8785  
Osaka Yogyo Semento Kabushiki Kaisha 9115  
Österreichische Stickstoffwerke Akt. Ges. 8822  
Oxalid Co. & Ltd 9727  
Parke, Davis & Co. 9678, 9698  
Permutit Co. Ltd 8783, 9206  
Pest Control, Ltd 8886  
Peter Spence & Sons Ltd 8934  
Petrocarbon Ltd 9523, 9879  
Philips Patentverwaltung G. m. b. H. 9036  
Phillips Petroleum Co. 9243, 9430, 9524, 9878, 9897  
Phrix-Werke Akt. Ges. 9615  
Pittsburgh Coke & Chemical Co. 8895  
Polaroid Corp. 9726  
Polyplast Ges. f. Kautschukchemie m. b. H. 9900  
Poor & Co. 8926  
Portion Pack. Inc. 10487  
Premo Pharmaceutical Lab. Inc. 9653  
Publication Corp. 9735  
Pure Oil Co. 9385  
Raduner & Co. Akt. Ges. 10119  
Regie Nationale des Usines Renault 9812  
Riedel-de Naën Akt. Ges. 9706

# Указатель держателей патентов

Rika Denki Kogyo Kabushiki Kaisha 10677	Socony-Vacuum Oil Co., Inc. 9404, 9432, 9486	Stotz-Kontakt G. m. b. H. 10679	Universal Oil Products Co. 9381, 9530
Rohm & Haas Co. 9919	Soc. de Produits Chimiques des Terres Rares 10522	Structural Paper Co. 10071	Upjohn Co. 9690, 9692
Ruhrchemie Akt. Ges. 9403, 9454, 9476	Soc. Rhodiaceta 10109	Sulphite Products Corp. 9508	Usines de Melle 9905
Runar Mauritz Oernhjelm 8809	Soc. Technique de Recherches Industrielles et Mécaniques 9635	Sun Oil Co. 9459	Variapat Akt. Ges. 8880
Salzdetfurth Akt. Ges. 10644	Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc 9528, 9479	Swift & Co. 9471	Vereinigte Aluminium-Werke Akt. Ges. 8931, 8932
Sandoz Akt. Ges. 9543, 9605	Specialties Co., Inc. 10497	Sylvania Electric Products Inc. 8811-8813	Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Akt. Ges. 9506, 10110, 10116
Sekitan Sogo Kenkyusho 8806	Staley A. E. Manufacturing Co. 9700	Taiyo Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha 10483	Wacker A. Ges. für Elektrochemische Industrie G. m. b. H. 8873
Shell Development Co. 8875, 9435, 10259, 10638	Stamicarbon N. V. 8821	Texaco Development Corp. 9244, 9402, 9477, 9894	Wallace & Tiernan Co., Inc. 9656
Shell Refining & Marketing Co. Ltd 9511	Standard Oil Co. 8775, 9397, 9398, 9401	Texas Co. 9412, 9437, 10754	Wander A. Akt. Ges. 9658
Siemens & Halske Akt. Ges. 9962, 10674	Standard Oil Development Co. 9382, 9383, 9387, 9391, 9395, 9396, 9407, 9409, 9425, 9427, 9438, 9442, 9444, 9448, 9451, 9802, 9803, 9864, 9860, 9881, 10190	Textile & Chemical Research Co. Ltd 10117	Ward Blenkinsop and Co. 9512
Siemens-Schuckertwerke Akt. Ges. 9881, 10184	Standfast Dyers and Printers Ltd 9608	Thomal K. G. m. b. H. Chem. Pharmazeutische Fabrik 9663	Wellcome Foundation Ltd 9669, 9675
Simon-Carves Ltd 10636	Starcosa Maschinen-und Apparatebau G. m. b. H. 10207	Thompson H. I. Fiber Glass Co. 8987	Wessex Aircraft Engineering Co. Ltd 8887
Sinclair Oil and Gas Co. 9429	Steatite and Poecelain Products Ltd 8989	Titan Co. AS 8933	Western Electric Co., Inc. 8927, 8928, 9035, 9041
Sinclair Refining Co. 9400	Sterling Drug Inc. 9517, 9703	T. M. M. (Research) Ltd 10121, 10124	Western States Machine Co. 10635
Smidth F. L. & Co. A/S. 9114	Stewarts & Lloyds Ltd 8783, 9206	Toyo Reiyon Kabushiki Kaisha 10680	Wingfoot Corp. 9799, 9886
Smith Douglass Co. Inc. 8807	Stora Kopparbergs Bergslags A. B. 10068	Tréfileries et Laminiers du Havre 9969	Wirus-Hartplatten-G. m. b. H. 9983
Soc. Anon. Geeraert. & Mathys Freres 9604		Unilever N. V. 10192	Wise Potato Chip. Co. 10485, 10486
Soc. Anon. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de St-Gobain, Chauxy et Cirey 9887		Union Carbide Canada Ltd 9910, 9911	Woodhall-Duckham Construction Co. Ltd 8783, 9206
Soc. Anon. Progil 10522		Union Carbide and Carbon Corp. 9534	Wow Chemical Co. 8879
Soc. Chimique des Murcoux 9975		Union Starch & Refining Co. 10214	Yoshitomi Drug Manufg. Co. 9661
Soc. Marocaine de Produits Chimiques et Agricoles S. O. M. A. C. I. A. 9477		United Aircraft Corp. 10101	
Soc. Nobel Francaise 10072		United States Rubber Co. 9801, 9915	

# ОТКРЫТА ПОДПИСКА

НА ЖУРНАЛЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР  
на 2-е полугодие 1957 года

Название журналов	Колич. номеров в 6 мес.	Подписная цена в руб. в мес.	Название журналов	Колич. номеров в 6 мес.	Подписная цена в руб. в мес.
Вестник Академии наук СССР . . . . .	6	48	Журнал высшей нервной деятельности им. И. П. Павлова . . . . .	3	45
Доклады Академии наук СССР (без папок) . . . . .	18	180	Журнал общей биологии . . . . .	3	22.50
Доклады Академии наук СССР (с 3 папками, коллективными с тиснением) . . . . .	18	192	Зоологический журнал . . . . .	6	90
Известия восточных филиалов Академии наук СССР . . . . .	6	42	Известия Академии наук СССР, серия биологическая . . . . .	3	36
Природа . . . . .	6	42	Микробиология . . . . .	3	36
<b>ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ</b>			Почвоведение . . . . .	6	72
Акустический журнал . . . . .	2	18	Успехи современной биологии . . . . .	3	24
Астрономический журнал . . . . .	3	45	Физиологический журнал СССР им. И. М. Сеченова . . . . .	6	54
Журнал технической физики . . . . .	6	112.50	Физиология растений . . . . .	3	27
Журнал экспериментальной и теоретической физики . . . . .	6	108	Энтомологическое обозрение . . . . .	2	45
Известия Академии наук СССР, серия геофизическая . . . . .	6	72	<b>ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ</b>		
Известия Академии наук СССР, серия математическая . . . . .	3	40.50	Автоматика и телемеханика . . . . .	6	54
Известия Академии наук СССР, серия физическая . . . . .	6	72	Известия Академии наук СССР, Отделение технических наук . . . . .	6	90
Кристаллография . . . . .	3	36	Прикладная математика и механика . . . . .	3	40.50
Математический сборник . . . . .	6	72	<b>ИСТОРИЧЕСКИЕ НАУКИ</b>		
Оптика в спектроскопии . . . . .	6	72	Вестник древней истории . . . . .	2	48
Приборостроение и техника эксперимента . . . . .	3	36	Исторический архив . . . . .	3	45
Радиотехника и электроника . . . . .	6	72	Исторический архив (в переплете) . . . . .	3	49.50
Теория вероятностей и ее приложения . . . . .	2	22.50	Советская археология . . . . .	2	50
Успехи математических наук . . . . .	3	48	Советская этнография . . . . .	3	54
Успехи физических наук . . . . .	6	60	Советское востоковедение . . . . .	3	36
Физика металлов и металловедение . . . . .	3	45	Современный восток . . . . .	6	18
<b>ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ</b>			История СССР . . . . .		
Геохимия . . . . .	4	36	Новая и новейшая история . . . . .		
Журнал аналитической химии . . . . .	3	36	(На эти два журнала подписка принимается с первого номера).		
Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии . . . . .	3	22.50	Подписная стоимость на 1957 год (за 5 номеров):		
Журнал неорганической химии . . . . .	6	135	«История СССР» . . . . . 60 руб.		
Журнал общей химии . . . . .	6	135	«Новой и новейшей истории» . . . . . 50 руб.		
Журнал прикладной химии . . . . .	6	90	<b>ПРАВОВЫЕ НАУКИ</b>		
Журнал физической химии . . . . .	6	135	Советское государство и право . . . . .	6	72
Известия Академии наук СССР, Отделение химических наук . . . . .	6	63	<b>ЛИТЕРАТУРОВЕДЕНИЕ И ЯЗЫКОЗНАНИЕ</b>		
Колодный журнал . . . . .	3	36	Вопросы языкознания . . . . .	3	36
Успехи химии . . . . .	6	48	Известия Академии наук СССР, Отделение литературы и языка . . . . .	3	27
<b>ГЕОЛОГО-ГЕОГРАФИЧЕСКИЕ НАУКИ</b>			<b>РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ, СЕРИИ:</b>		
Записки Всесоюзного минералогического общества . . . . .	3	36	А. тронимия и геодезия . . . . .	6	57.60
Известия Академии наук СССР, серия географическая . . . . .	3	45	Биология . . . . .	12	345.60
Известия Академии наук СССР, серия геологическая . . . . .	6	72	География . . . . .	6	122.40
Известия Всесоюзного географического общества . . . . .	3	27	Геология . . . . .	6	122.40
<b>БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ</b>			Математика . . . . .	6	86.40
Ботанический журнал . . . . .	6	90	Механика . . . . .	6	86.40
Бюфизика . . . . .	3	36	Физика . . . . .	6	180
Бюхимия . . . . .	3	45	Геофизика . . . . .	6	57.60
			Химия . . . . .	12	345.60
			Биологическая химия . . . . .	12	86.40
			Машиностроение . . . . .	12	192
			Металлургия . . . . .	6	225
			Электротехника . . . . .	6	150

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ В ГОРОДСКИХ ОТДЕЛАХ «СОЮЗПЕЧАТЬ», КОНТОРАХ, ОТДЕЛЕНИЯХ И АГЕНТСТВАХ СВЯЗИ, А ТАКЖЕ В МАГАЗИНАХ «АКАДЕМКНИГА» И КОНТОРОЙ «АКАДЕМКНИГА» ПО АДРЕСУ: МОСКВА, ПУШКИНСКАЯ УЛ., 23.



Технический редактор Р. М. Денисова

Подписано к печати 11/V 1957 г. Тираж 4525      Формат бумаги 84×108 $\frac{1}{16}$   
Печ. л. 58,22      Бум. л. 17 $\frac{1}{16}$

Зак. 1222  
Уч.-изд. л. 105,7

2-я тип. Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10



Цена 28 р. 80 к.

Printed in the USSR



